



Le gisement de pyrite et les skarns de Niccioleta, Toscane, Italie. Modalités des transformations géothermales d'une série évaporitique

Roland Déchomets

► To cite this version:

Roland Déchomets. Le gisement de pyrite et les skarns de Niccioleta, Toscane, Italie. Modalités des transformations géothermales d'une série évaporitique. Géochimie. Université Claude Bernard - Lyon I, 1985. Français. NNT: . tel-01067162

HAL Id: tel-01067162

<https://theses.hal.science/tel-01067162>

Submitted on 23 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE
présentée
devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I
pour obtenir
le grade de DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES

par

Roland Déchomets

**LE GISEMENT DE PYRITE ET LES SKARNS DE NICCIOLETA,
TOSCANE, ITALIE**

**Modalités des transformations géothermales
d'une série évaporitique**

Tome I : Texte

soutenue le 13 Novembre 1985

Jury : M. M. Chenevoy , Président
M. B. Moine , Rapporteur
M. F. Saupé , "
M. J. Verkaeren , "
M. P. Cotillon
M. M. Fonteilles
M. A. Leonardelli

THESE
présentée
devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I
pour obtenir
le grade de DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES

par

Roland Déchomets

**LE GISEMENT DE PYRITE ET LES SKARNS DE NICCIOLETA,
TOSCANE, ITALIE**

**Modalités des transformations géothermales
d'une série évaporitique**

Tome I : Texte

soutenue le 13 Novembre 1985

Jury : M. M. Chenevoy , Président
M. B. Moine , Rapporteur
M. F. Saupé , "
M. J. Verkaeren , "
M. P. Cotillon
M. M. Fonteilles
M. A. Leonardelli

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président honoraire : M. 1^{er} Professeur J. BOIDIN
Administrateur provisoire : M. 1^{er} Professeur C. DUPUY
Administrateur provisoire adjoint : M. 1^{er} Professeur J. CHANEL
Administrateur provisoire adjoint : M. 1^{er} Professeur R. MORNEX
Secrétaire Général de l'université : M. F. MARIANI

U.E.R. de MEDECINE GRANGE-BLANCHE : M. 1^{er} Pr. P. ZECH
U.E.R. de MEDECINE ALEXIS CARREL : M. 1^{er} Pr. R. MORNEX
U.E.R. de MEDECINE LYON NORD : Mme 1^{er} Pr. PINET
U.E.R. de MEDECINE LYON SUD : M. 1^{er} Pr. J. NORMAND
U.E.R. Faculté de PHARMACIE : M. 1^{er} Pr. C.A. BIZOLLON
U.E.R. des TECHNIQUES DE READAPTATIONS : M. 1^{er} Pr. EYSSETTE
U.E.R. de BIOLOGIE HUMAINE : M. 1^{er} Pr. P.A. BRYON
U.E.R. Faculté d'ODONTOLOGIE : M. 1^{er} Pr. J. LABE
U.E.R. E.P.S. : M. C. JACQUEMOUD, Pr. d'E.P.S.
U.E.R. de MATHEMATIQUES : M. R. REDON, Assitant
U.E.R. de PHYSIQUE : M. 1^{er} Pr. R. UZAN
U.E.R. de CHIMIE ET BIOCHIMIE : Mme A. VARAGNAT, M.A.
U.E.R. des SCIENCES DE LA NATURE : M. 1^{er} Pr. ELMI
U.E.R. des SCIENCES PHYSIOLOGIQUES : Mme 1^{er} Pr. J.F. WORBE
U.E.R. de PHYSIQUE NUCLEAIRE : M. 1^{er} Pr. E. ELBAZ
U.E.R. de MECANIQUE : M. 1^{er} Pr. GAY
I.U.T. I : M. 1^{er} Pr. J. GIELLY
I.U.T. II : M. 1^{er} Pr. P. MICHEL
OBSERVATOIRE DE LYON : M. MONNET, Astronome

"Point n'est besoin d'espérer
pour entreprendre, ni de réussir
pour persévérer."

Guillaume d'Orange

/// Remerciements ///

Au début de ce mémoire, je désire exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, participé au déroulement de ce travail, en distinguant tout particulièrement :

M. le Professeur **Maurice Chenevoy**, qui m'a initié à la géologie appliquée et m'a orienté sur les problèmes miniers,

M. **Bernard Moine**, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a défini le sujet de ce travail et en a assuré la direction,

M. **Maurice Mermet**, Directeur de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, qui a permis la poursuite de cette étude,

M. le Professeur **Albert Mathon**, qui m'a accueilli dans le département "Stratégie du Développement" de l'E.N.S.M.S.E.,

M. le Professeur **Philippe Davoine** qui m'a intégré dans son équipe,

MM. les Professeurs **Alexandre Coinde** et **Jean Roelens** qui ont facilité cette intégration,

MM. **Francesco Arisi-Rota** et **Arrigo Leonardelli**, Ingénieurs à la RiMin Spa de Follonica, qui sont à l'origine de cette recherche,

M. l'Ingénieur **Saitta**, Directeur de la mine de Niccioleta, qui a autorisé cette étude,

MM. les Ingénieurs **Paolucci**, **Maestrini** et **Riva**, et tous les mineurs de Niccioleta, sans lesquels aucun travail au fond n'aurait été possible,

M. **Bruno Burtet-Fabris**, géologue, qui m'a initié à la géologie de Niccioleta, et M. **Doriano Gistri**, qui m'a aidé dans certains travaux sur le terrain,

M. **Francis Saupé**, Maître de Recherches au C.R.P.G.-Nancy, pour ses conseils dans la réalisation de cette étude et sa participation au jury, et les **analystes du C.R.P.G.-Nancy** pour la qualité de leur travail,

M. le Professeur **Jean Verkaeren** de l'Université de Louvain la Neuve (Belgique) et M. **Michel Fonteilles**, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui ont bien voulu juger ce travail et participer au jury,

M. le Professeur **Pierre Cotillon** de l'Université Claude Bernard, pour sa participation au jury,

M. **Georges Busson**, Directeur du GRECO-52 "Nature et genèse des faciès confinés", qui a soutenu matériellement ce travail,

M. **Jean Dubessy**, Ingénieur au C.R.E.G.U.-Nancy, pour sa participation à l'étude des inclusions fluides à la MOLE,

MM. **Giovanni Gianelli** et **Marianno Puxeddu**, Ingénieurs à l'I.I.R. Geothermiche de Pise, pour l'aide apportée à la compréhension de la géologie de la Toscane,

M. **Bernard Guy**, pour ses intéressants échanges de vue,

Mme **Christiane David**, pour ses lames polies, M. **Gabriel Brayet**, dont les lames minces étaient incomparables, M. **Yves Baud**, pour ses analyses toujours parfaites,

MMmes **Helène Sayet** et **Caroline Favennec**, pour leur efficacité dans la recherche bibliographique, et Mme **Florence Avondo** pour son aide photographique,

MM. André Loubet, Fleury Velay et Louis Darles pour le tirage de ce mémoire.

Je tiens à remercier également :

les personnes du Centre de Calcul de l'Ecole des Mines, qui m'ont initié à l'informatique et sont toujours intervenus avec efficacité dans mes conflits avec leurs machines.

mes collègues du département "Stratégie du Développement", pour l'ambiance chaleureuse qu'ils y créent,

mes collègues de l'ERA-805 du C.N.R.S., pour leur soutien pratique et moral.

Pour terminer, je remercierai amicalement :

M. Jean Luc Bouchardon, Assistant à l'Ecole des Mines, pour ses discussions critiques et ses précieux encouragements,

Melle Geneviève Tournon, pour la contribution apportée à la mise au point de certains textes en anglais.

TABLE DES MATIERES

- AVANT PROPOS
- RESUME

page
1

Chapitre I

INTRODUCTION

I.1 LOCALISATION GEOGRAPHIQUE

1

I.2 ENVIRONNEMENT GEOLOGIQUE REGIONAL

1

I.3 ENVIRONNEMENT GEOLOGIQUE LOCAL

5

I.4 RAPPEL HISTORIQUE SUR LE GISEMENT DE NICCIOLETA

7

I.5 BUTS DE L'ETUDE

8

I.6 METHODES UTILISEES - DISPONIBILITE DES DONNEES ET DES ECHANTILLONS

10

Chapitre II

13

LES ROCHES ENCAISSANTES

II.1 PETROLOGIE ET STRUCTURE

14

II.1.1 LE CALCARE CAVERNOSO

14

II.1.2	<u>LES MICASCHISTES</u>	page 16
II.1.2.1	<u>Données générales</u>	16
II.1.2.2	<u>Pétrographie sommaire</u>	17
II.1.2.3	<u>Les schistes graphiteux</u>	19
II.1.2.4	<u>Les metabasites</u>	19
II.1.3	<u>LES ANHYDRITES</u>	20
II.1.4	<u>LA DOLOMIE</u> associée à la série schisteuse	21
	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">II.2 <u>GEOCHIMIE</u></div>	21
II.2.1	<u>ANALYSES DES ROCHES TOTALES</u>	21
II.2.1.1	<u>Composition des micaschistes</u>	23
	a/ Analyses	23
	b/ Résultats	24
II.2.1.2	<u>Les metabasites</u>	26
II.2.1.3	<u>Les roches sulfatées</u>	27
II.2.1.4	<u>Les dolomies</u>	28
II.2.2	<u>COMPOSITION DES MINERAUX</u>	28
	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">II.3 <u>CARACTERES EVAPORITIQUES</u></div>	29
II.3.1	<u>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SOMMAIRE</u>	29
II.3.1.1	<u>Evaporites et métamorphisme</u>	29
II.3.1.2	<u>Approche géochimique</u>	31
II.3.2	<u>LES "SCHISTES VERTS MINERALISES DE VALLE GIOVE"</u> (Rio Marina, Ile d'Elbe ; d'après Deschamps, 1980 et Deschamps et al., 1983)	33
II.3.3	<u>RETOUR SUR NICCIOLETA</u>	35
II.3.3.1	<u>Expression et intensité des marques évaporitiques</u>	36
II.3.3.2	<u>Nature des argiles associées aux sulfates</u>	39
	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">II.4 <u>LE METAMORPHISME REGIONAL</u></div>	40
II.4.1	<u>DONNEES GENERALES</u>	40
II.4.2	<u>CONDITIONS P-T, AGE</u>	41
	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">II.5 <u>CORRELATIONS STATIGRAPHIQUES ET DATATIONS</u></div>	43
II.5.1	<u>LE PROBLEME STRATIGRAPHIQUE</u>	44
II.5.2	<u>SOMMAIRE DES CONNAISSANCES STRATIGRAPHIQUES</u>	46

II.5.3 <u>DONNEES COMPLEMENTAIRES</u>	page 47
II.5.4 <u>APPROCHE GEOCHIMIQUE DES PROBLEMES STRATIGRAPHIQUES</u>	49
II.5.4.1 <u>Bases de l'interprétation</u>	50
II.5.4.2 <u>La Formation de Boccheggiano,</u> <u>ses problèmes propres</u>	52
II.5.4.3 <u>Résultats</u>	53
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">II.6 <u>SEDIMENTATION ET BASSIN EVAPORITIQUE</u></div>	56
II.6.1 <u>CARACTERES PRINCIPAUX DES SEQUENCES SEDIMENTAIRES</u>	56
II.6.2 <u>SEDIMENTATION ET BASSINS EVAPORITIQUES ; DONNEES</u> <u>BIBLIOGRAPHIQUES</u>	59
II.6.3 <u>MODELES RETENUS POUR LES EVAPORITES DE NICCIOLETA</u>	61
II.6.3.1 <u>Modèles précédents</u>	61
II.6.3.2 <u>Modèle proposé</u>	62

Chapitre III

67

DESCRIPTION DU GISEMENT

<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">III.1 <u>LES CONNAISSANCES ACTUELLES DE LA STRUCTURE DE NICCIOLETA</u></div>	67
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">III.2 <u>STRUCTURE D'ENSEMBLE</u></div>	68
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">III.3 <u>TRAVAUX MINIERs ACTUELS, METHODE D'EXPLOITATION,</u> <u>CONDITIONS D'OBSERVATIONS, QUELQUES DONNEES ECONOMIQUES</u></div>	70
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">III.4 <u>LE CHANTIER NORD</u></div>	73
III.4.1 <u>LES TYPES LITHOLOGIQUES</u>	74
III.4.2 <u>REPRESENTATION EN PLAN</u>	74
III.4.3 <u>COUPES SERIEES DU CHANTIER NORD</u>	75
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">III.5 <u>LA ZONE MEDIANE DE LA MINE</u></div>	76

	page
III.6 LE CHANTIER SUD	77
III.6.1 LES TYPES LITHOLOGIQUES	77
III.6.2 STRUCTURE EN COUPE	78
III.7 CONCLUSION	80
Chapitre IV	83
LES MINERALISATIONS ET LES SKARNS	
IV.1 LES MINERALISATIONS	85
IV.1.1 LA PYRITE ET LES MINERAUX ASSOCIES	85
IV.1.1.1 Pétrologie du minéral du chantier Nord	85
IV.1.1.2 Pétrologie du minéral du chantier Sud	86
IV.1.1.3 Paragenèses	86
IV.1.2 LES "SOLFURI MISTI"	87
IV.2 LES SKARNS ET LEURS SUBSTRATS	88
IV.2.1 LES SKARNS A GRENAT (andradite)	88
IV.2.1.1 Gisements	88
IV.2.1.2 Pétrologie et composition	89
IV.2.1.3 Relations avec l'anhydrite	89
IV.2.1.4 Paragenèses	90
IV.2.2 LES SKARNS A PYROXENES (salite - ferrosalite)	91
IV.2.2.1 Gisements	91
IV.2.2.2 Pétrologie et géochimie	91
IV.2.2.3 Dolomie - pyroxénite	93
IV.2.2.4 Les paragenèses	93
IV.2.3 LES SKARNS A EPIDOTE (épidote s.s.), et l'auréole à adulaire	94
IV.2.3.1 Gisements et substrat	94
IV.2.3.2 Pétrologie et minéralogie	95
IV.2.3.3 Géochimie	96
IV.2.3.4 Paragenèses	97

	page
IV.3 SKARNS TARDIFS ET AUTRES ROCHES HYDROTHERMALES	97
IV.3.1 <u>LES SKARNS A AMPHIBOLES</u> (ferrotremolite - actinote)	98
IV.3.2 <u>LES CHLORITITES</u>	99
IV.3.3 <u>LES PHLOGOPITITES</u>	100
IV.3.4 <u>LES "TALCITES" à magnétite</u>	101
IV.3.5 <u>CIMENTS DE BRECHES</u>	102
 <u>Chapitre V</u>	103
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"><u>MINERALOGIE</u></div>	
 <u>Introduction :</u>	103
V.1 LES MINERAUX DES ROCHES META-SEDIMENTAIRES	104
V.1.1 <u>L'ALBITE</u>	105
V.1.2 <u>LES MICAS BLANCS</u>	108
V.1.3 <u>LES BIOTITES (s.l.)</u>	114
V.1.4 <u>LES CHLORITES</u>	117
V.1.5 <u>LES TOURMALINES</u>	121
V.1.6 <u>MINERAUX DIVERS</u>	123
V.2 LES MINERAUX DES SKARNS ET LES MINERAUX HYDROTHERMAUX	125
V.2.1 <u>LES GRENATS</u>	125
V.2.2 <u>LES PYROXENES</u>	128
V.2.3 <u>LES EPIDOTES</u>	129
V.2.4 <u>LES AMPHIBOLES</u>	131
V.2.5 <u>LES CHLORITES</u>	134
V.2.6 <u>LE TALC</u>	136

V.2.7 <u>L'ADULAIRE</u>	page 138
V.2.8 <u>LA CALCITE</u>	139
V.2.9 <u>LE QUARTZ</u>	140
V.2.10 <u>MINERAUX ACCESSOIRES DIVERS</u>	140
V.2.11 <u>LES MINERAUX SIGNALES</u>	141
V.2.12 <u>AUTRES MINERAUX HYDROTHERMAUX</u> , non métalliques	141
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">V.3 <u>LES MINERAUX METALLIQUES</u></div>	142
V.3.1 <u>LA PYRITE</u>	142
V.3.1.1 Structure cristalline	143
V.3.1.2 Contenu Ni - Co	144
V.3.1.3 Composition isotopique du soufre	146
V.3.1.4 Rappels sur la genèse	147
V.3.2 <u>LA PYRRHOTITE</u>	148
V.3.2.1 Gisements et pétrologie	148
V.3.2.2 Cristallographie	148
V.3.3 <u>L'HEMATITE</u>	151
V.3.4 <u>LA MAGNETITE</u>	152
V.3.5 <u>LES "SOLFURI MISTI" (sulfures mixtes)</u>	152
V.3.5.1 La blende	153
V.3.5.2 La pyrite	155
V.3.5.3 La galène (PbS)	155
V.3.5.4 La chalcopryrite CuFeS ₂	155
V.3.5.5 Les sulfosels de Cu	155
V.3.5.6 Minéraux divers et exceptionnels	156

Chapitre VI 157

METALLOGENIE ; MODELISATION GEOCHIMIQUE

Introduction : 157

VI.1 LES INCLUSIONS FLUIDES

160

VI.1.1 COMPOSITION CHIMIQUE 160

VI.1.2 ISOCHORES DE PIEGEAGE 160

	page
VI.2 DOMAINE PRESSION - TEMPERATURE	161
VI.3 LA METASOMATOSE ; RELATIONS FLUIDES - MINERAUX	163
VI.3.1 <u>CADRE THEORIQUE</u>	163
VI.3.2 <u>METHODES</u>	164
VI.3.3 <u>SOURCES DES DONNEES ET CORRECTIONS</u>	168
VI.3.3.1 Pour les minéraux	168
VI.3.3.2 Pour les espèces ioniques en solution	169
VI.3.3.3 Pour les complexes associés	170
VI.3.3.4 Pour les gaz	171
VI.3.3.5 Pour H ₂ O et CO ₂	172
1er cas : (données utilisées dans cette étude)	172
2ème cas :	174
Loi de mélange du système H ₂ O - CO ₂ :	173
VI.3.3.6 Valeurs de K et log K	174
VI.3.3.7 Autres données	175
VI.4 VALEURS ET RELATIONS DES PARAMETRES CHIMIQUES	176
VI.4.1 <u>DETERMINATION DE fO₂, DE fS₂ ET DE aSiO₂(aq)</u>	176
VI.4.1.1 fO ₂ et fS ₂	176
VI.4.1.2 aSiO ₂ (aq)	177
VI.4.2 <u>LES TRANSFORMATIONS DE L'ANHYDRITE</u>	178
VI.4.2.1 La grenatisation	178
VI.4.2.1.1 Les équilibres sulfates - carbonates - silicates	181
VI.4.2.1.2 Evolution de la composition des fluides	185
VI.4.2.1.3 Influence de fO ₂	187
VI.4.2.1.4 Influence de aSiO ₂	189
VI.4.2.1.5 Les espèces sulfurées	191
VI.4.2.2 La pyritisation	192
VI.4.2.2.1 Conditions générales	192
VI.4.2.2.2 Mécanismes de la pyritisation	193
VI.4.2.3 Contrôle silicate - sulfure	196
VI.4.3 <u>LES TRANSFORMATIONS DE LA DOLOMIE MASSIVE</u>	200
VI.4.3.1 Sommaire des observations	200
VI.4.3.2 Conditions pour le système Ca-Fe-Mg-Si-H-O-C-S-(Cl)	202
VI.4.4 <u>LES TRANSFORMATIONS DES MICASCHISTES</u>	205
VI.4.4.1 Observations et analyses	205
VI.4.4.2 Limites de fO ₂ , XCO ₂ , Y et log (aFe ⁺⁺⁺ /a ³ H ⁺)	206
VI.4.4.3 Cas de l'aluminium	209
VI.4.4.4 Valeurs pour Na et K	212

	page
VI.5 COMPOSITION DES SOLUTIONS	214
VI.5.1 <u>DONNEES DE BASE</u>	215
VI.5.1.1 Coefficients de dissociation des complexes chlorurés	215
VI.5.1.2 Inclusions fluides - système H ₂ O-CO ₂ -NaCl	216
VI.5.1.3 Calcul de la composition des solutions	218
VI.5.2 <u>RESULTATS</u>	218
Modèle I :	219
Modèle II :	220
Modèle III :	221
VI.6 CONCLUSION	224
La méthode :	224
Les mécanismes :	226
La composition des solutions : contrôle lithologique :	228

Chapitre VII 231

COMPARAISON AVEC LES FLUIDES ET LE SYSTEME GEOTHERMIQUE DE LARDERELLO

VII.1 <u>LES FLUIDES ACTUELS</u>	231
VII.2 <u>LES FLUIDES ET LES SYSTEMES GEOTHERMIQUES ANCIENS</u>	232

Chapitre VIII 235

CONCLUSIONS GENERALES

Les caractéristiques particulières de Niccioleta	236
La série schisto-évaporitique	239
Les skarns et les minéralisations ; fluides et mécanismes hydrothermaux	241
Le rôle métallogénique des systèmes géothermiques	245

/// Avant propos ///

* Divers organismes ont participé directement au financement de cette recherche :

- le GRECO-52 a pris en charge les missions et certaines analyses,
- le C.R.P.G.-Nancy, qui a effectué les analyses en roche,
- le C.R.E.G.U.-Nancy, fournisseur des analyses à la MOLE,
- l'ERA-805, qui a financé certaines analyses à la microsonde,
- l'Ecole des Mines de Saint Etienne, a fourni les lames minces et les sections polies.

* Une importante proportion des résultats obtenus au cours de l'étude de Niccioleta a déjà fait l'objet de publications spécialisées. Celles-ci ont été rassemblées dans le tome III du présent mémoire. Il y sera fait largement référence dans le texte, à l'aide d'appels bibliographiques sous la forme : (p. A, ou B, ou C,...). Ces index correspondant aux publications suivantes :

p. A : DECHOMETS R., (1983). Particularités chimiques et minéralogiques de la série méta-évaporitique paleozoïque du gisement de pyrite de Niccioleta, Toscane, Italie. Bull. Soc. Géol. Fr., 3, p. 411-419.

p. B : PUXEDDU M., SAUPE F., DECHOMETS R., GIANELLI G., MOINE B., (1984). Geochemistry and stratigraphic correlations. (Application to the investigation of geothermal and mineral resources of Tuscany, Italy). Chem. Geol., 43, 1-2, p. 77-113.

p. C : DECHOMETS R., (1984). Etude microthermométrique et à la MOLE des inclusions fluides du gisement de pyrite de Niccioleta (Toscane), et de son encaissant méta-évaporitique. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., soumis le 1er septembre 1983.

p. D : DECHOMETS R., (1985). Sur l'origine de la pyrite et des skarns du gisement de Niccioleta (Toscane, Italie). Les transformations de l'anhydrite et les principales transformations métasomatiques, la mobilité des éléments. Min. Dep., 20, p. 201-210.

p. E : DECHOMETS R., (1985). Sur l'origine de la pyrite et des skarns du gisement de Niccioleta (Toscane, Italie). Physico-chimie de la metallogenèse, nature et origine des fluide, système géothermal. Min Dep., sous presse.

* Cette étude ne prétend pas être une monographie exhaustive consacrée au gisement de Niccioleta. Plusieurs aspects de la géologie du gîte n'y seront pas abordés. C'est la présence de méta-évaporites qui a entraîné B. Moine (co-directeur du groupe de travail "Evaporites, métamorphisme et minéralisations" appartenant au GRECO-52 "Nature et Genèse des Faciès Confinés") à s'y intéresser dès 1977, et à nous en confier l'étude en 1979.

Axé sur les évaporites, notre travail s'est orienté plutôt vers les problèmes géochimiques et métallogéniques. D'autres aspects, moins importants dans ce contexte, ont été volontairement délaissés - les problèmes structuraux, par exemple -. Bien que nous ayons veillé à rester le mieux possible orienté sur le thème prévu, les choix effectués ne découlent pas d'options fixées a priori. Ces choix résultent au contraire des connaissances acquises au cours des premières campagnes de terrains. Elles ont permis de juger les possibilités de mener à bien tel ou tel type d'étude, en fonction des conditions de terrain et des contraintes, parfois très strictes, imposées par le travail en mine.

* Sur le plan pratique, la numérotation des échantillons obéit à la règle suivante :

- Les **échantillons de la mine** sont repérés par leur niveau de provenance, suivi du numéro du point de prélèvement (point dûment repéré sur le plan du niveau concerné). Si plusieurs échantillons ont été prélevés au même endroit, une lettre désigne chacun d'eux. Un dernier indice repère éventuellement les différentes parties d'un échantillon.

Par exemple : N-186-192c₂ désigne :

- N : Niccioleta,
- 186 : niveau-186 (au dessus du niveau de la mer),
- 192 : point d'échantillonnage n° 192,
- c : échantillon c (existent aussi a et b, au moins),
- 2 : se rapporte suivant ce qui est indiqué, à la 2ème lame mince, ou à la 2ème section polie, ou à la 2ème analyse,... de l'échantillon N-186-192c.

Pour simplifier, dans le texte, comme dans les tableaux et dans les figures, le numéro du niveau sera souvent supprimé (N-192c) - il existe un seul point 192 -.

- Les **échantillons de sondages** sont repérés, par exemple S-485-86, par S, par le numéro du sondage (ici 485), et par la position, en mètres, de l'échantillon dans le sondage (ici 86 m).

*** RESUME *****LE GISEMENT DE PYRITE ET LES SKARNS DE NICCIOLETA, TOSCANE, ITALIE.****Modalités des transformations géothermales
d'une série évaporitique.**

La présence de **méta-évaporites** (anhydrites et dolomies) dans l'encaissant des minéralisations de Niccioleta est à l'origine de notre intérêt pour ce gisement. De plus en plus souvent sont reconnus des liens, souvent ténus, entre certains phénomènes métallogéniques et des milieux à tendance évaporitique (depuis les sédiments minéralisés - Renfro, 1974 ; Lagny, 1980 ; Eugster, 1985 -, jusqu'aux fluides salins en inclusions). Il paraissait intéressant d'étudier une association, à notre connaissance unique en son genre, **d'évaporites, de minéralisations et de skarns**. L'importance du voisinage du champ géothermique de Larderello est apparue au cours de l'étude.

Son thème étant bien défini, cette étude ne prétend pas à une approche exhaustive de tous les aspects de la géologie du gisement de Niccioleta. Certains d'entre eux ont été laissés de côté volontairement en raison des possibilités et des contraintes qu'impose une exploitation minière ; c'est le cas en particulier pour la tectonique.

Outre les connaissances apportées sur la géologie du gisement lui-même, et sur celle de la province métallogénique du Sud de la Toscane, ce travail constitue une **contribution à l'étude des mécanismes de la métallogénie hydrothermale** dans les systèmes géothermiques. Il contribue également à l'**identification des séries évaporitiques** (Cf. Jarousse, 1978) dans les ensembles métamorphiques d'origine détritique. Les résultats précisent les **caractères d'identification et les méthodes** à mettre en oeuvre pour les rechercher.

La quantification des relations entre fluides et minéraux a conduit à rassembler un ensemble de **données thermodynamiques cohérentes** concernant les **minéraux**, les **substances dissoutes** et les **composants fluides**, à hautes températures et hautes pressions (à partir principalement des données thermodynamiques de Helgeson et al., 1978 et 1981, et Frantz et al., 1981). Ces données permettent la prise en compte des solutés complexés, qui dominent dans les solutions aqueuses chlorurées dans des conditions supercritiques. Est considérée également l'influence de la non-idéalité du mélange H_2O-CO_2 sur la dissolution des éléments. Les conséquences d'éventuels phénomènes d'immiscibilité sont évaluées. En grande partie informatisée, l'exploitation de ces données pour le calcul des réactions entre minéraux et fluides est utilisable pour tout travail dans le domaine hydrothermal ou métamorphique.

Les principaux thèmes de notre travail s'inscrivent dans le cadre des activités de l'équipe "Métamorphisme et Minéralisations" du GRECO-52 "Nature et Genèse des Faciès Confinés". Cette étude a également reçu le soutien direct du C.R.P.G.-Nancy et de l'U.A.-726 (E.R.A.-805) de l'Université de Lyon-I.

Le chapitre I présente la géologie du gisement de Niccioleta en la situant dans le cadre régional. Le gisement est encaissé dans le **substratum cristallin** de la Toscane qui est recouvert par des terrains d'âges Secondaire et Tertiaire. Ces derniers ont été fortement écaillés et charriés lors de la tectonique Miocène du géosynclinal Nord-Apenninique. La base de la série de couverture présente des faciès évaporitiques (Trias). Les terrains post-tectoniques qui la surmontent en possèdent également (Messinien).

Des **micaschistes épizonaux**, dans lesquels sont interstratifiés de puissants niveaux d'**anhydrite** et de **dolomie**, constituent le substratum cristallin à Niccioleta.

Le chapitre II et les publications A et B sont consacrés aux **roches encaissantes** du substratum métamorphique. Les micaschistes ont le faciès très commun et monotone qu'ils présentent souvent dans le domaine épizonal. Les anhydrites constituent des niveaux puissants de

sulfate souvent très pur avec, en bordure des lentilles, un accroissement progressif de leur charge phylliteuse. Plus irrégulières, mais tout aussi pures, les dolomies sont souvent situées au mur des sulfates, ce qui indique que la série est probablement en position normale.

Divers thèmes spécifiques ont été développés, pour préciser les conditions de dépôt et l'histoire géologique de la séries schisto-évaporitique.

(1) La recherche, dans les micaschistes, de caractères minéralogiques et géochimiques **marqueurs de la nature évaporitique** du milieu de dépôt a pris pour base les travaux de Jarousse (1978) et Moine et al. (1980). Les micaschistes massifs ont des compositions normales qui correspondent à des sédiments grésopélitiques de nature grauwakeuse. Ils n'ont pas été baignés par les saumures évaporitiques. Ces résultats sont confirmés par les **anomalies en Mg et B**, néanmoins discrètes, qui caractérisent les **phyllites associées à l'anhydrite**. Ces phyllites indiquent la nature essentiellement illitique de l'héritage détritique associé aux épisodes évaporitiques, en même temps que l'absence de néoformations massives d'argiles-Mg si caractéristiques de certains dépôts évaporitiques sulfatés.

(2) L'alternance d'une sédimentation détritique dominantes avec des épisodes évaporitiques a conduit à adopter un **modèle de bassin** privilégiant les facteurs paléogéographiques. Les évaporites se sont déposées, à la faveur de périodes arides, dans la cuvette centrale résiduelle d'un bassin détritique quasiment comblé (Busson, 1980).

(3) La conservation des sulfates massifs, et celle des caractères minéralogiques et chimiques qui leur sont liés, ne pose pas vraiment de problème dans le cas d'un **métamorphisme régional** qui n'a pas dépassé 2-3 kb et 400-450°C. Par contre, l'absence de transformations sodiques des micaschistes prouve celle de fluides riches en sodium (publication C) au cours du métamorphisme. Il n'y a vraisemblablement jamais eu de **niveaux de**

halite dans la série. Ou ceux-ci ont disparu très tôt (dissolution, halocinèse) et n'ont pu jouer aucun rôle lors du métamorphisme et, a fortiori, lors de l'hydrothermalisme tardif.

(4) L'absence de fossiles, et les conditions d'observations (il n'y a pas d'affleurements), ne permettent pas de dater la **série schisto-évaporitique**. Elle a pendant longtemps été considérée comme la formation de base (Verrucano, Trias), autochtone, de la série Secondaire. L'extension récente des travaux miniers démontre la **discordance** de la série de couverture avec le substratum. Des corrélations ont été tentée à l'aide d'une étude géochimique détaillée des différentes séries de micaschistes de Toscane (publication B, en collaboration avec M. Puxeddu, F. Saupé, G. Gianelli et B. Moine). Sa nature assez nettement grauwackeuse distingue clairement la série de Niccioleta des séries de schistes du Trias et du Permo-carbonifères composées par un mélange quartzillite de forte maturité sédimentaire. C'est plutôt aux séries **ordovico-siluriennes** connues dans le Nord de la Toscane (Groupe des Filladi Inferiori ; Bagnoli et al., 1978), que la série de Niccioleta se corrèle. Toutefois, certains faciès plus matures, interstratifiés dans la partie supérieure de la série, peuvent être attribués à l'association avec les évaporites ou/et au passage progressif au **Siluro-Dévonien** (Groupe de Buti).

Le chapitre III est consacré à la description du gisement et à sa structure. Toutefois, les données à ce sujet sont réduites. La série schisto-évaporitique se situe au coeur d'une antiforme d'axe Nord-Sud formée par la série de couverture. On ne peut pas préciser si la discordance entre ces deux unités est contemporaine des dépôts, ou liée à la tectonique tangentielle tardive.

Les **amas de pyrite massive**, localement stratoïdes, sont associés aux méta-évaporites du substratum. Aux évaporites sont aussi étroitement corrélés de gros **amas de skarns** à grenat, à pyroxène et à épidote. Situés de manière caractéristique au mur des lentilles d'anhydrite, ces skarns indiquent la circulation ascendante des fluides métasomatiques et l'ampleur de cette circulation. La répartition des skarns souligne le rôle de barrage joué par les niveaux sulfatés peu

perméables. Non tectonisée, la minéralisation exploitée est strictement post-tectonique, c'est à dire post-Miocène moyen.

Comme beaucoup de gisement de Toscane, celui de Niccioleta paraît lié aux fractures bordières des structures en horst et graben N-S. On n'y connaît pas de roches magmatiques.

Le chapitre IV et la publication D présentent le mode de gisement, la pétrologie et la géochimie des **minéralisations et des skarns**. Ceux-ci constituent des amas massifs, souvent bien séparés, avec peu de faciès mixtes. La pyrite et la grenatite (andradite) forment des amas associés à l'anhydrite. La pyroxénite (salite-ferrosalite) est liée à la dolomie. Les épidotites se développent aux dépens des schistes.

Une discussion détaillée (publication D) des arguments soutenant l'**hypothèse de pyrites syn-sédimentaires**, plus ou moins remaniées par l'hydrothermalisme tardif, a conduit à douter du bien fondé de cette hypothèse. Celle-ci était en partie à l'origine de la présente étude à la suite des travaux de Deschamps (1980) et Deschamps et al. (1983) sur Valle Giove, Ile d'Elbe. Niccioleta pouvait a priori en constituer un équivalent latéral. Qu'il y ait eu, ou qu'il n'y ait pas eu de minéralisations précoces plus ou moins disséminées, les minéralisations exploitées ont pour origine essentielle les **phénomènes hydrothermaux tardifs**. Leurs conditions physico-chimiques et leurs mécanismes seront précisés au chapitre VI.

Les observations et des résultats géochimiques, indiquent une **métasomatose d'infiltration**. On a défini (publication D) les principales réactions qui ont transformé l'anhydrite en andradite ou en pyrite, la dolomite en pyroxène, et l'albite, le mica blanc et la chlorite en épidote. Ces transformations sont dues à l'action de **solutions hydrothermales salines**. On retrouve leur trace dans les inclusions fluides (publication C). A des températures de l'ordre de 425-475°C et à des pressions inférieures à 1 kbar, les fluides ascendants apportant du fer et de la silice, ont lessivé les constituants les plus solubles : Na, K et CO₂. Le titane

est resté inerte, l'aluminium également, sauf à la fin des processus métasomatiques où de faibles quantités d'Al ont été mobilisées. Mg est resté partiellement inerte. Ca est, suivant les conditions, inerte (anhydrite \rightarrow andradite) ou parfaitement mobile (anhydrite \rightarrow pyrite).

Le chapitre V rassemble et détaille toutes les données concernant la **minéralogie** : aussi bien les minéraux d'origine méta-sédimentaire, que ceux d'origine hydrothermale et métasomatique.

Le chapitre VI et la publication E, consacrés aux **phénomènes hydrothermaux et métasomatiques**, précisent l'origine des minéralisations et des skarns, la nature des fluides et les modalités de leur action. Les résultats conduisent à un **modèle métallogénique géothermal** de la genèse du gisement qui s'intègre dans l'histoire géologique régionale. En utilisant les données thermodynamiques concernant les relations fluides - minéraux à 475°C. et 1000 bars, on a évalué les valeurs limites (correspondant à des conditions d'équilibre) pour les **principaux paramètres physico-chimiques** qui interviennent au cours des transformations. Ce sont principalement : fO_2 , fH_2O , fCO_2 , fH_2S , $aSiO_2(aq)$, $aCaCl_2$, $aMgCl_2$, $aNaCl^\circ$, Fe^{+++} , aAl^{+++} , etc). Ceci permet de comprendre les **principaux mécanismes** des transformations. Les inclusions fluides (publication C) indiquant la salinité des fluides (8 à 13 % équivalent poids NaCl), permettent de reconstituer avec précision leur composition dans chaque zone métasomatique, donc leur évolution au cours de leur avancement dans le système, ainsi que leur composition initiale.

La **métasomatose de l'anhydrite** est évidemment le phénomène qui caractérise Niccioleta. L'étude montre les conditions très oxydantes imposées par le sulfate au début de toutes les transformations. (1) Si le fluide est pauvre en CO_2 et saturé en silice, c'est-à-dire lorsqu'il provient directement des fractures drainantes des micaschistes, il transforme l'**anhydrite en andradite**. Les accroissements de XCO_2 , de fO_2 et de aCa provoquent la précipitation simultanée de la silice et du fer qui forment le grenat. (2) Si, au contraire, le fluide est déjà riche en CO_2 et sous-saturé en silice, il transforme l'**anhydrite en pyrite**. Ce cas se présente à la sortie des zones de carbonates.

Ces mécanismes expliquent le rôle des roches riches en **élément volatils**, et particulièrement les carbonates, pour le contrôle des phénomènes hydrothermaux et métasomatiques. En agissant sur la composition du solvant, ces roches modifient radicalement la solubilité des éléments métalliques, et de la silice.

La **transformation des micaschistes** met en évidence la sous-saturation du fluide en alcalins, vis à vis de l'albite et de l'adulaire. L'origine de cette sous-saturation, qui n'a pas fait l'objet de recherches approfondies, reste indéterminée. Ses conséquences métallogéniques sont importantes pour un fluide évoluant à **Cl constant**. Même si son intensité est faible, la sous-saturation en alcalins augmente considérablement la mise en solution des éléments métalliques moins solubles ; le fer dans le cas de Niccioleta. La rencontre de **ce fluide ferrifère** avec des roches riches en éléments dont les chlorures sont plus solubles que ceux de Fe (Na, K, Ca essentiellement), provoque la métasomatose ferrifère de ces roches. L'effet est particulièrement drastique dans le cas de Na et K, encore que ces deux éléments soient à la fois peu abondant et assez stables sous forme silicatée. Il serait théoriquement moindre dans le cas de Ca, moins soluble, mais **les roches calciques** sont à la fois très riches en Ca, et en volatils. Les effets s'additionnent. La chute de solubilité du fer est en outre accentuée par le passage $Fe^{++} - Fe^{+++}$, dans le milieu oxydant imposé par l'anhydrite.

Les **fluides originels** étaient des solutions salines (à NaCl dominant) et réductrices apportant du fer et de la silice, mais également assez chargées en S. Au contraire, elles étaient pauvres en CO_2 et en Ca. Leur nature chlorurée et acide rendait Al inerte (Pascal, 1984).

Le chapitre VII propose une rapide comparaison avec les fluides de l'actuel système géothermique de Larderello, situé à moins de 10 km de Niccioleta. L'eau y est engagée dans des **circuits géothermiques convectifs**, activés par un **important dôme thermique**. Des circuits semblables ont fonctionné depuis le milieu du Tertiaire sur l'île d'Elbe et dans le Sud de la Toscane, en liaison avec un dôme thermique. Son

déplacement d'Ouest en Est est jalonné par des **plutons intrusifs** (entre 7 et 4.5 Ma). Dans la région de Larderello, le début de l'activité géothermique remonte au Pliocène (3 à 3.5 Ma). Un examen succinct des fluides actuels de Larderello montre qu'ils ont une **origine météorique** et sont métallogéniquement stériles. Les systèmes géothermiques anciens ont eu une **alimentation marine**, au début de leur fonctionnement. L'**arrêt de leur activité métallogénique** semble étroitement corrélée avec leur changement d'alimentation, lors de l'**émersion du Sud de la Toscane** au début du Pliocène. Le Miocène supérieur (Messinien), où se situe le maximum de l'activité métallogénique, correspond à un **épisode évaporitique** majeur du Bassin Méditerranéen. Il est bien marqué en Toscane. Probablement les **saumures évaporitiques** ont-elles alimenté les systèmes géothermiques à cette époque. La plupart des gisements toscans se situent **sur les fractures** d'un système en horst et graben orienté NNO-SSE. Ces structures se sont mises en place à la fin de la tectonique Miocène. Elles ont contrôlé la répartition des bassins marins (Messiniens) en surface et les fractures ont drainé les solutions géothermales. Les gisements jalonnent les exutoires de ces circuits.

Ce résumé a permis de faire sommairement le point sur les principaux domaines étudiés et sur les résultats obtenus.

Le gisement de Niccioleta présente des **singularités importantes**. On pourrait craindre qu'elles réduisent la portée de certains résultats, elles ont également contribué à améliorer la plupart d'entre eux. Par exemple, en constituant une "troisième voie", la métasomatose des sulfates a aidé la compréhension des **mécanismes hydrothermaux**, au même titre que les transformations, plus communes, de la dolomie et des micaschistes.

Quand des phénomènes géologiques possèdent une extension régionale, leur étude en un lieu prend évidemment en compte les paramètres locaux. Si ceux-ci sont bien définis, ils aident aussi la compréhension des mécanismes de base et celle des phénomènes du même type. La plupart des résultats possèdent de ce fait un **intérêt qui dépasse largement le cadre du modèle toscan**.

Chapitre I

INTRODUCTION

Chapitre I

INTRODUCTION

I.1 LOCALISATION GEOGRAPHIQUE

Niccioleta est située dans la Maremma, côte Sud de la **Toscane** entre les fleuves Arno et Ombrone, à la latitude de l'Ile d'Elbe (figure I-1).

L'étroite plaine cotière, parfois marécageuse (Maremma), qui longe la Mer Tyrrhénienne, est limitée à l'Est par les **reliefs de l'Apennin**, couverts de cultures, de bois et de maquis, qui s'élèvent rapidement jusqu'à 400 à 600 mètres d'altitude, pour atteindre localement 1700 mètres, au Monte Amiata.

Au Nord-Est du promontoire de Piombino, et au Sud du fleuve Cécina, ces reliefs sont appelés les "**Colline Metallifere**", en raison des nombreux gisements et indices minéralisés qu'ils recèlent. Ceux-ci sont particulièrement abondants aux alentours de **Massa Marittima**, où se trouvent les seules mines encore en activité : Niccioleta (pyrite), Gavorrano (pyrite), Campiano (pyrite) et Capanne Vecchie (plomb, zinc).

Quelques kilomètres plus au Nord, les mines cèdent la place aux panaches de vapeur des soffioni et centrales thermiques du **champ géothermique de Larderello - Travalle**.

I.2 ENVIRONNEMENT GEOLOGIQUE REGIONAL

✓ La géologie de la Maremma, à l'image de celle de la Toscane et de l'Apennin, est très **complexe**, en raison de l'étroite imbrication

*** INTRODUCTION ***

de la tectonique, de la sédimentation, du métamorphisme et du magmatisme, qui ont marqué l'évolution du géosynclinal nord-apenninique au Secondaire et au Tertiaire.

La mauvaise différenciation des terrains, associée au manque d'affleurement, rendent très difficiles les travaux des géologues régionaux. La complexité tectonique est telle que lors de recherches dans le champ géothermique de Larderello, il est parfois impossible de corréler des sondages distants de quelques centaines de mètres seulement.

Comme elle présente seulement un intérêt réduit pour l'étude du gisement, nous verrons pourquoi ultérieurement, nous ne présenterons qu'une esquisse de la géologie des "Colline Metallifere", sur des bases uniquement bibliographiques ; principalement Giannini et al. (1971) et Lazzarotto et Mazzanti (1976). La carte de la figure I-2 est extraite de la Carte de la Toscane Méridionale de Giannini et al. (1971).

La géologie régionale est dominée par la **tectonique Mio-Pliocène** à l'origine de nombreuses nappes et écailles qui se superposent, s'imbriquent et se succèdent en incluant localement des épanchements volcaniques et des intrusions basiques et acides. La direction des structures est NNO-SSE, direction apenninique. L'ensemble est recouvert par les sédiments néo-autochtones, post-tectoniques.

De la base au sommet, sans que cette énumération corresponde à une succession stratigraphique stricte, on distingue :

1/ **Le Substratum Cristallin (t_1)** ; reconnu seulement depuis quelques années dans le Sud de la Toscane, il est formé de micaschistes. Ceux-ci ont pendant longtemps été assimilés aux faciès de base du Trias et placés à la base de la **Série Toscane**. Ces problèmes stratigraphiques ont fait l'objet de nombreux débats axés sur le "Verrucano" (Lotti, 1910 ; Trevisan, 1955 et 1966 ; Schiaffino et Tongiorgi, 1963 ; Brandi, 1964 ; Barberi et Giglia, 1965 ; Signorini, 1966 et 1967 ; Fazzini et Parea, 1966 ; Rau et Tongiorgi, 1968 ; Giannini et Lazzarotto, 1967 et 1970 ; Dallan-Nardi et Nardi, 1972 et

1973 ; Gasperi et Gelmini, 1973 et 1975 ; Coccozza et al., 1974).

Ce sont d'abord les terrains du **Carbonifère et du Permien** qui ont été différenciés du Trias, dans les Alpi Apuane et les Monti Pisani, au Nord de la Toscane (Elter et al., 1965 ; Borsi et al., 1966), puis dans le Sud (Azzaro et al., 1975 ; Vai et Francavilla, 1974). Vai (1972) avait signalé du Silurien dans les Alpi Apuane.

Plus récemment, des corrélations fines ont fait attribuer au **Paléozoïque** certains schistes du Sud de la Toscane (Coccozza et al., 1974 ; Bagnoli et al., 1978, 1979 et 1980 ; Bagnoli et Tongiorgi, 1981), corrélations confirmées par nos résultats géochimiques (p. B).

Sous les micaschistes, les sondages profonds, visant à reconnaître l'origine du dôme thermique et éventuellement une intrusion, dans le champ géothermique de Larderello, ont trouvé une **série métamorphique complète** jusqu'aux gneiss à sillimanite - andalousite - cordiérite (Batini et al., 1978 ; Gianelli et al., 1978 ; Bertini et al., 1980 ; Del Moro et al., 1982) ; la température du dôme thermique atteint, par exemple, 380°C à 3970 m de profondeur.

2/ La Série Toscane "**Autochtone**", allant du Trias au Miocène et dont la stratigraphie varie suivant les régions.

A sa base se trouvent les schistes et formations du **Verrucano**. Mais certains d'entre eux, attribués jadis au Trias, sont maintenant intégrés au substratum cristallin paléozoïque.

La formation principale, puissante de plusieurs centaines de mètres, est le "**Calcare Cavernoso**" (C.C., t₂ sur les figures), une cargneule d'âge Carnien-Norien, qui forme l'ossature des principaux reliefs. Au dessus du C.C., se trouvent diverses formations calcaires, marneuses ou gréseuses du Dogger (g), du Crétacé (ce) et de l'Oligo-Miocène (0) ; présentes ou absentes suivant les endroits (Giannini et al., 1971).

L'autochtonie de la Série Toscane est mise en doute lorsqu'il existe une bréchification importante de la base du Calcare Cavernoso ;

*** INTRODUCTION ***

brèche due à la dissolution des sulfates triassiques pour les uns, semelle de nappe pour les autres (Dallan-Nardi et Nardi, 1972).

3/ Les Complexes stratigraphiques allochtones ; ils se superposent en nappes successives, et dans des ordres variés, sur la Série Toscane parfois incomplète. Nous citerons seulement les complexes connus dans la région qui nous intéresse.

Certains de ces complexes correspondent à des charriages de la série précédente avec des faciès lithologiques différents. D'autres complexes sont des séries allochtones dont l'origine est plus ou moins bien repérée. Parmi ces derniers on distingue :

a - Le complexe des terrains de faciès ligure, avec différents ensembles :

- * Le groupe **ophiolitifère** avec les argiles et calcaires "palombini" (of, Σ , Γ , Δ , Pb).
- * Le groupe du **flysch Crétacé** (à Eocène) (sf, cm).

b - Un complexe local d'origine inconnue (ac).

4/ Les terrains néo-autochtones, Miocène supérieur à Pliocène, remplissent les bassins post-orogéniques (MI, Mg, P). Notons que le Miocène supérieur (Mg, Messinien) est également évaporitique (cf. Rouchy, 1980).

5/ Les terrains quaternaires, alluvions marines et continentales, cotières ou liées au réseau hydrographique, et quelques travertins (Q, tr).

6/ Les roches magmatiques et volcaniques , plio-quaternaires. Les stocks intrusifs qui forment l'ossature de l'Archipel Toscan (Gorgona, Capraia, Elba, Montecristo, Giglio), sont peu nombreux et peu étendus sur le continent (Campiglia - Marittima, Gavorrano, Castel di Pietra). Les formations subvolcaniques (p) y sont

présentes localement (Marinelli, 1962 ; Barberi et al., 1971 ; Arisi-Rota et Vighi, 1974).

Les âges des intrusions diminuent d'Ouest en Est de 7 (Monte Capanne) à 4.7 m.a. (Castel di Pietra) (Borsi et al., 1967 ; Borsi et Ferrara, 1971 ; Saupé et al., 1982).

Outre les auteurs déjà cités, de nombreuses publications concernent la géologie de la Maremma et du Sud de la Toscane, notamment : Dessau (1935), Romagnoli (1954), Giannini (1955), Tongiorgi (1957), Giannini et Tongiorgi (1959), Redini (1958 & 1961), Penta (1959), Trevisan (1962), Martinis et Pieri (1963), Lazzarotto et al. (1964), Lazzarotto et Mazzanti (1964 & 1967), Burgassi (1964), Mouton (1965), Saggini (1966), Barberi et Innocenti (1966), Lazzarotto (1967), Giannini et Lazzarotto (1967 & 1970), Boccaletti et Guazzone (1968), Gasperi (1968 & 1970), Boccaletti et al. (1969), Bodechtel (1969), Boccaletti et Guazzone (1970), Gelmini et Mantovani (1970), Cataldi et al. (1970), Tonani (1970), Ricci (1972), Lazzarotto et Moretti (1973), Gelmini (1974), Perrin (1974), Zuffardi (1974), Gianelli et al. (1979), Praturlon (1980), Vai (1980), Locardi et Vezzani (1980), Deschamps (1980), Bencini et al. (1982), Deschamps et al. (1983a & 1983b),...

I.3 ENVIRONNEMENT GEOLOGIQUE LOCAL (figures I-2, I-3 et I-4)
--

Le gisement de Niccioleta est situé à la base de la Série Toscane, dans le substratum cristallin. Ce substratum n'affleure pas au droit de la mine, ni dans le voisinage.

La figure I-2 et la figure I-3 (tirée d'un document SOLMINE au 1/25 000^e) donnent une représentation précise de la géologie de l'environnement du gîte, mais pas de celle du gîte lui-même.

*** INTRODUCTION ***

Le **substratum cristallin** (t_1) affleure seulement dans deux petites fenêtres tectoniques (figure I-2) : sur 4 km² environ dans celle de Boccheggiano, à 7 km à l'Est de Niccioleta, sur 1 km² seulement à Serrabottini, près de Capanne Vecchie, 6 km au Sud de Massa Marittima.

Un très gros massif de Calcare Cavernoso (t_2), limité par des failles à l'Ouest, au Nord et à l'Est, forme des collines boisées au centre desquelles se situe Niccioleta. Quelques lambeaux de la Série Toscane (g et ce) surmontent le C.C. Ce dernier est entouré de toutes part par les "**Argille Palombini**" (Pb) et autres faciès ligures (sf, cm) avec quelques ophiolites différenciées (of, Σ , Γ , Δ). Ces terrains couvrent l'essentiel des cartes des figures I-2 et I-3.

Quatre autres petits massifs de C.C. sont visibles sur la figure I-2 ; ils émergent à la faveur de structures en horst orientées NNO-SSE dont la figure I-4 donne une interprétation en coupe E-W.

Du Mio-Pliocène (MI, Mg, P) recouvre localement les unités ligures et marque l'emplacement des bassins de sédimentation **néo-autochtones**. Ils sont eux aussi masqués par les alluvions quaternaires (Q). Les **travertins quaternaires** (tr), bien développés, ont été utilisés pour l'édification de la cité médiévale de Massa Marittima.

Les roches volcaniques (ρ) sont à peine représentées dans le coin Sud-Est de la carte (figure I-2).

Sur la carte du domaine minier de Niccioleta (figure I-3), on reconnaît l'ossature formée par le C.C. et la Série Toscane (t_2 , g, ce), les terrains à "Palombini" (Pb), et les alluvions (Q) liées au torrent Zanca.

Sur cette carte figure également, allongé sur 1500 mètres en direction apenninique et large de 100 à 150 mètres environ, l'emplacement du **chapeau de fer**, jalonnant une fracture du C.C. qui limite la nappe de "Palombini". Du chapeau de fer, il ne reste aujourd'hui que de larges excavations en partie comblées par les remblais de la mine.

Sur la carte sont portés les principaux puits, les limites des travaux souterrains et la position de la galerie d'exhaure du niveau N-175. Cette galerie débouche, plus au Sud, dans le torrent Carsia, à environ 2.5 km de la limite de la carte.

I.4 RAPPEL HISTORIQUE SUR LE GISEMENT DE NICCIOLETA

Il est intéressant d'esquisser le passé du gisement et les diverses phases de son exploitation. Ce sera l'occasion de présenter certaines minéralisations aujourd'hui épuisées ou inaccessibles qui ne pourront pas être étudiées.

Marins d'origine inconnue, probablement attirés par les gisements métallifères, les **Etrusques** (VIII^e à II^e siècle av. J.C.) ont exploité les gisements de la région, et vraisemblablement Niccioleta. Les **Romains**, ayant anéanti l'Etrurie et assimilé sa civilisation, ont poursuivi intensément l'exploitation des gisements entourant "Massa Metallorum", ancien nom de Massa Marittima.

Au **Moyen Age**, la Commune Minière Massetane, plus ou moins indépendante, lorsqu'elle n'était pas sous la domination des Génois ou des Siénois, a continué l'exploitation ; on lui doit, vers 1225, un édit qui est considéré comme le premier "code minier" ("Codice Minerario Massetano").

Toutes ces exploitations n'ont intéressé que le **chapeau de fer** qui s'allongeait sur environ 1500 m de long et 50 à 150 m de large (figure I-3) ; leur profondeur n'a pas dû dépasser quelques dizaines de mètres. Du chapeau de fer, encaissé dans le Calcare Cavernoso, il ne reste plus rien aujourd'hui, sinon un alignement de grandes excavations, en partie comblées, et totalement exploitées comme on savait le faire à l'époque.

L'exploitation des **minéralisations sulfurées**, enracinement profond du chapeau de fer, est plus récente. Des recherches de la Montedison, commencées en 1913, conduisirent en 1927 à la découverte, à la base du C.C., d'importants amas de pyrite massive au contact

*** INTRODUCTION ***

entre le C.C. et les schistes, que l'on rencontrait ainsi pour la première fois. Ces amas présentaient des diverticules dans le C.C. lui-même et des enracinements dans les schistes. Les anciens travaux de cette époque sont aujourd'hui inaccessibles.

Pour l'exhaure de ces travaux, situés sous au moins cent mètres de Calcare Cavernoso très perméable et au toit des micaschistes imperméables, fut creusée, de 1935 à 1939, une longue galerie d'écoulement au niveau N-175 (figure I-3). Elle évacue encore les eaux d'exhaure dans une vallée à 6 kilomètres au Sud de la mine. Son creusement dans les micaschistes a entraîné la découverte des lentilles d'évaporites et des amas pyriteux qui leur sont associés et restent les seules minéralisations exploitées actuellement au rythme de 600000 tonnes par an environ (2500 t/j sur 250 j/an).

I.5 BUTS DE L'ETUDE

Les évaporites métamorphisées, de l'encaissant du gisement, sont à l'origine de notre intérêt pour Niccioleta.

Le thème central de ce travail étant l'étude d'une association étroite entre une minéralisation et des évaporites métamorphisées, ce mémoire n'est pas une monographie complète sur le gisement. On a été conduit à mettre au second plan certains aspects de la géologie du gisement, les aspects structuraux et tectoniques en particulier. Ce choix découle des conditions d'observations, limitées par la rareté des travaux neufs, et au mode d'exploitation, qui rendent difficiles certaines approches, pour qui ne peut faire sur place que des séjours brefs et espacés.

Citons quelques exemples de problèmes non traités pour ces raisons : (a) l'extension et la paléogéographie du bassin évaporitique; on le connaît seulement à Niccioleta et dans deux ou trois sondages du voisinage, et il n'affleure jamais, (b) la structure d'ensemble du gisement qui ne peut être étudiée qu'à la faveur de campagnes de sondages sur ses extensions et n'est pas réalisable depuis le fond, la

*** CHAPITRE I ***

plupart des travaux miniers étant foudroyés au cours de l'exploitation, sans qu'en aient été faits les relevés géologiques.

La description du gisement de Niccioleta, non encore abordée dans nos publications précédentes, sera donnée en détail.

Quelques problèmes devaient être traités à priori :

- ** la nature, l'origine et l'âge de la **série schisteuse** encaissante ; problème qui intéressait également les géologues de l'Istituto Internazionale per le Ricerche Geotermiche de Pise, confrontés à des problèmes de corrélations stratigraphiques dans les sondages profonds du champ géothermique de Larderello - Travalle (p. B),
- ** la nature, l'origine, la géochimie, la genèse et le **métamorphisme des évaporites** et des micaschistes encaissants (p. A),
- ** les **méta-vulcanites basiques**, leur nature, importance et lien avec les évaporites et la minéralisation (p. A & B),
- ** la nature, l'origine et la genèse des **skarns**, leurs relations avec l'encaissant et la minéralisation (p. D), les modalités de la métasomatose et ses conditions physico-chimiques (p. E),
- ** la **pyrite** ; ses liens éventuels avec la sédimentation, les évaporites, les méta-vulcanites et les phénomènes hydrothermaux (p. D), la recherche d'un guide de prospection des gîtes cachés.

D'autres pôles d'intérêt sont apparus au cours de l'étude, parmi ceux-ci :

- ** la nécessité d'une connaissance approfondie des fluides obtenue par l'étude des **inclusions fluides** (p. C),

*** INTRODUCTION ***

- ** la **métagénèse des sulfates** qui prend à Niccioleta une ampleur inconnue jusqu'ici (p. D & E),
- ** la constitution d'un ensemble cohérent de **données thermodynamiques** sur les minéraux, y compris les sulfures et les sulfates, et sur les **espèces chimiques ioniques ou complexées en solution aqueuse à haute température et à haute pression**, et l'utilisation de moyens de calcul assez puissants pour résoudre les systèmes thermodynamiques et hydrochimiques complexes (p. E),
- ** les liens éventuels des phénomènes hydrothermaux avec certaines périodes anciennes de l'activité du champ géothermique de Larderello (p. E).

I.6 METHODES UTILISEES - DISPONIBILITE DES DONNEES ET DES ECHANTILLONS

* Ce mémoire a été réalisé à partir de :

586 échantillons (420 points échantillonnés),
435 lames minces,
118 sections polies,
81 lames minces polies (microsonde),
92 lames polies 2 faces (incl. fluides),
243 analyses chimiques (Niccioleta seulement),
520 analyses à la microsonde.

* Le grand nombre des données analytiques, la complexité de certains calculs utilisant ces résultats et les données thermodynamiques pour modéliser la composition des solutions, ont imposé une utilisation intensive des nombreux et puissants **outils informatiques** dont dispose l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

Différents langages ont été utilisés :

En APL (sur mini ordinateur SOLAR-16) :

- Stockage et manipulation des données analytiques (analyses chimiques et à la microsonde).
- Diagrammes géochimiques, calculs de paramètres.
- Analyse factorielle en mode R, statistiques.
- Formules structurales des minéraux analysés à la microsonde.
- Calculs de correction sur des mesures semi-quantitatives au microscope électronique à balayage de l'Ecole des Mines de Saint Etienne.
- Edition de tableaux d'analyses (Tome III).
- Calculs des paramètres thermodynamiques des minéraux et des espèces en solution à haute température (25 à 600°C) et à haute pression (1 à 5000 bars), et calcul automatique des réactions chimiques désirées.
- Dépouillement des diagrammes de diffraction des rayons-X.

En FORTRAN (implanté sur Mini-6) :

- Modélisation de la chimie des fluides.
- Corrections sur les mélanges H_2O-CO_2 .
- Analyse factorielle.

En BASIC (sur micro - ordinateurs TEKTRONIX et SIRIUS)

- Présentation de certains diagrammes (table à digitaliser).
- Calculs des équations MRK pour la non-idéalité des mélanges H_2O-CO_2 .
- Calculs des coefficients de partage des minéraux ; épidotes, grenats, et de leurs associations.
- Calculs des coefficients de mélange des minéraux en solutions solides.

Notons que la plupart de ces programmes, et tout particulièrement ceux qui se rapportent à la thermodynamique des relations fluides - minéraux à Haute Pression et à Haute Température, sont utilisable pour traiter d'autres problèmes que ceux de Niccioleta.

Chapitre II

LES ROCHES ENCAISSANTES

Chapitre II

LES ROCHES ENCAISSANTES

* Deux grands ensembles lithologiques superposés constituent l'encaissant du gisement de Niccioleta :

- le "Calcare Cavernoso" forme l'unité supérieure,
- la série schisto-évaporitique métamorphique constitue le substratum.

Le Calcare Cavernoso est, depuis longtemps, daté du Carnien - Norien (Trias supérieur).

Les micaschistes sous-jacents, où sont interstratifiées les lentilles d'anhydrite et de dolomie (décrites pour la première fois par Vighi, 1966), ont pendant longtemps été corrélés au Trias inférieur qui présente dans le Nord de la Toscane des faciès schisteux plus ou moins associés aux évaporites de la base du Calcare Cavernoso :

- Formation évaporitique de Burano,
- Formation schisteuse de Tocchi,
- Verrucano s.s. (Elter et al., 1966).

* Nous insisterons ultérieurement sur les problèmes de stratigraphie et de datation posés par la série schisteuse (cf. II.5). Il est dès le début nécessaire de préciser comment seront désignées les séries schisteuses du substratum.

Pour des raisons pratiques et en prévision des distinctions ultérieures, nous distinguerons trois ensembles, suivant leur localisation géographique :

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

- la **série schisto-évaporitique de Niccioleta**, connue dans cette mine,
- la **série schisteuse de Boccheggiano**, qui affleure aux alentours de ce village,
- la **série schisteuse de Fenicce Capanne - Serrabottini**, qui affleure au Sud de Massa Marittima.

Ces trois séries sont regroupées dans la littérature sous le nom de **Formation de Boccheggiano** ("Formazione Filladica di Boccheggiano" définie par Coccozza et al., 1974). Les schistes des sondages et des mines présentant des alternances d'anhydrite et de dolomie correspondent à la **"Boccheggiano Formation"** (s.s.) de Vighi (1966) et Bagnoli et al. (1979).

* Différents aspects de la Série de Niccioleta seront traités dans les § II.1 à II.4 et dans le § II.5 seront envisagées les corrélations avec les autres séries.

II.1 <u>PETROLOGIE ET STRUCTURE</u>
--

On présentera seulement les caractères les plus importants des différentes unités lithologiques.

II.1.1 LE CALCARE CAVERNOSO

* Le Calcare Cavernoso est une **dolomie** de grain très fin. De couleur grisâtre, massive, sans stratification apparente, elle doit son appellation à sa fracturation et à certains de ses faciès riches en "boxworks" marquant les emplacements d'anciens cristaux de gypse, aujourd'hui dissous, qui soulignent son origine évaporitique. Suivant la terminologie française c'est une cargneule.

Le sulfate associé au Calcare Cavernoso n'est pas connu avec certitude à Niccioleta. Dans d'autres régions de Toscane, les sulfates triasiques sont conservés et particulièrement abondants à la base du

Calcare Cavernoso : Formation de Burano (Giannini et Lazzarotto, 1975).

A Niccioleta, la puissance du Calcare Cavernoso dépasse probablement 350 mètres dans les zones épargnées par l'érosion. Une intense bréchification, développée sur quelques dizaines de mètres, est fréquente à la base de cette formation. Elle a été signalée dans quelques sondages de Niccioleta.

* En Toscane, cette brèche est souvent interprétée comme le résultat de la **désulfatation** in situ du Calcare Cavernoso. On admet alors la continuité stratigraphique entre les schistes et la formation carbonatée. Les schistes sont assimilés à la formation de base, triasique, de la série Toscane autochtone (Trevisan, 1955 ; Vighi, 1965 ; Signorini, 1966 ; Arisi-Rota et Vighi, 1971 ; Halbani, 1976).

Une hypothèse plus récente accorde à la brèche une origine tectonique. La base du Calcare Cavernoso correspondrait à une **semelle de nappe** (Baldacci et al., 1967 ; Dallan-Nardi et Nardi, 1972). La Série Toscane serait charriée sur un substratum cristallin triasique, ou... paléozoïque.

Le contact entre les schistes et le Calcare Cavernoso n'est plus accessible dans les travaux miniers et n'est pas observable en surface. Nous apportons peu de données nouvelles à ce sujet. Soulignons seulement :

- (1) que les deux hypothèses ne s'excluent pas mutuellement,
- (2) qu'à Niccioleta, la bréchification est antérieure à la minéralisation en pyrite associée au Calcare Cavernoso,
- (3) que l'extension des travaux miniers, permettant d'établir des coupes précises, prouve aujourd'hui qu'il n'y a pas concordance entre les micaschistes et la couverture carbonatée (fig. III-1). B. Burtet-Fabris (communication orale) avait relevé une discordance angulaire de l'ordre de 30° en galerie.

Cette discordance n'est toutefois pas une preuve de charriage. Elle pourrait résulter d'un arrêt de la sédimentation. Dans

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

un cas comme dans l'autre, elle indique que la Série de Niccioleta n'est peut-être pas triasique (dans le cas d'un charriage, ce n'est pas évident).

* L'analyse chimique 1 du tableau II-VII, donnée à titre indicatif, provient d'un échantillon de Calcare Cavernoso pris sur le carreau de la mine. C'est une dolomie presque pure.

II.1.2 LES MICASCHISTES

II.1.2.1 Données générales

Grâce aux travaux miniers et aux sondages, la Série de Niccioleta est connue sur un peu plus de 900 mètres de dénivellation ; entre les niveaux +350 et -600 m, environ.

Cette connaissance est très inégale :

- les travaux miniers, concentrés sur la zone minéralisée, intéressent environ 100 à 200 m de série ; ils suivent les contacts entre les schistes et l'anhydrite sans s'en éloigner de plus de quelques dizaines de mètres,
- la partie supérieure de la série, comprise entre le toit de carbonates (C.C.) et la mine, est traversée par d'assez nombreux sondages forés depuis la surface,
- l'aval du gisement (500 m de série environ), est reconnu par un seul sondage (S-284) foré au niveau N-106.

Ces sondages datent du début des années soixante (Vighi, 1966). Nous avons seulement pu examiner un lot assez disparate de lames minces en provenant. Il est par ailleurs rare de rencontrer dans la mine des micaschistes exempts de transformations métasomatiques.

II.1.2.2 Pétrographie sommaire

Les micaschistes sont des roches trop communes et monotones, surtout dans l'épizone, pour que leur description détaillée soit nécessaire. Seules certaines caractéristiques importantes seront précisées.

* Au microscope, on observe que la **texture granolépidoblastique** fine se superpose à la stratification S_0 soulignée par des alternances inframillimétriques de lits phylliteux et de lits silteux. Une structure semblable se retrouve à l'échelle des "affleurements", et vraisemblablement à celle de la série, où des niveaux plus pélitiques alternent avec d'autres plus gréseux. Les termes gréseux paraissent néanmoins largement dominants.

Deux schistosités **symmétamorphiques** sont superposées et, en général, sub-parallèles à S_0 :

- S_1 , schistosité de **flux**, est liée à la recristallisation dans l'épizone,
- S_2 , schistosité de "**strain slip**", tronçonne la précédente et s'accompagne d'une recristallisation des phyllites aux limites des microlithons. S_2 est la schistosité régionale.

Quasi permanente dans les micaschistes de l'épizone, la succession de deux couples recristallisation - schistosité souligne le caractère polyphasé du métamorphisme régional. Les plis associés à S_1 et S_2 ne sont pas connus à Niccioleta. Ce sont vraisemblablement de grand plis couchés isoclinaux qui, hors des zones de charnières, conservent à la série une apparence monoclinale, apparence accentuée par une stratification très peu marquée.

Des structures linéaires (crénulations et intersections) sont parfois observables sur S_2 . Elles sont la marque de déformations postmétamorphiques mal connues en raison du manque d'objets tectoniques étudiables.

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

Soulignons que S_1 et S_2 affectent également les lits de schistes, souvent très minces, interstratifiés dans l'anhydrite.

* La composition minéralogique des micaschistes est simple : le **quartz** et l'**albite** prédominent dans les lits gréseux, les **micas blancs** et la **chlorite** dans les lits phylliteux. Les **carbonates** sont fréquents.

L'**ilménite** est souvent relativement abondante sous forme d'inclusions dans les lits phylliteux riches en chlorite. **Tourmaline**, **sphène**, **zircon** et **apatite** sont des minéraux en grains détritiques très accessoires des lits gréseux. La **pyrite** est également présente comme minéral accessoire, mais on ne connaît pas de schistes pyriteux.

La **biotite** est rare dans la partie supérieure de la série où elle apparaît sporadiquement dans des niveaux au chimisme particulièrement favorable. Elle est fréquente dans les faciès profonds, sous le gisement.

L'**amphibole** métamorphique (hornblende à tendance tchermakitique et sodique, et hornblende actinolitique, cf. V.2.4) est présente dans certains micaschistes à biotite de l'aval du gisement. Elle dérive probablement de la recristallisation métamorphique des carbonates de ces schistes.

* Sur la base de critères minéralogiques, on peut distinguer assez aisément deux **lithotypes**.

(1) le **premier**, bien représenté dans les niveaux à évaporites, est constitué de micaschistes dont le faciès varie d'un type silteux très riche en quartz à un type phylliteux à mica blanc prédominant.

(2) Le **second lithotype** est celui de schistes riches en albite et en chlorite où s'intercalent les faciès à quartz - micas blanc du lithotype 1. Ce lithotype forme l'essentiel de la série schisteuse. Dans les parties les plus profondes de la série (sondage

S-284), le développement ocellaire de l'albite, à inclusions de sphène, donne à ce lithotype un faciès caractéristique au microscope ; ce faciès se rapproche de celui des micaschistes du "Micaschist Group" (p. B) décrits dans les sondages profonds du champ géothermique de Larderello (Bertini et al., 1980). S'agit-il seulement d'un faciès métamorphique différent, ou est-ce une formation stratigraphique particulière ?

II.1.2.3 Les schistes graphiteux

Quelques horizons (sans doute trois) de micaschistes graphiteux puissants de 8 à 10 mètres sont traversés par les sondages S-87 et S-284, à des niveaux très différents de la série. Ces horizons sont indépendants des niveaux évaporitiques. On ne connaît pas ces schistes dans les travaux miniers.

II.1.2.4 Les metabasites

Des metabasites ont été signalées dans les sondages de Niccioleta (Gianelli et Puxeddu, 1978).

Nous n'avons pas reconnu dans la Série de Niccioleta de véritables méta-vulcanites basiques. Le terme de metabasites y désigne des schistes vert sombre composés essentiellement de chlorite et d'albite, très riches en sphène et en ilménite, et où l'apatite est fréquente. Si l'héritage volcanique de ces roches est important, la dilution terrigène, représentée par le quartz et le mica blanc, souligne l'intensité du remaniement sédimentaire.

Les metabasites sont donc tout au plus des méta-tuffites basiques. Elles forment des lits pluri-centimétriques rassemblés en horizons de quelques mètres de puissance (6 à 12 m) interstratifiés dans les micaschistes à des niveaux divers. Dans les travaux miniers, donc à proximité de la minéralisation, nous avons seulement trouvé quelques lits centimétriques de ces roches interstratifiés dans l'anhydrite (échantillon N-175-59).

II.1.3 LES ANHYDRITES

Les coupes présentées au chapitre III donnent une représentation précise du mode de gisement et de l'extension connue des lentilles d'anhydrite.

Rappelons que les lentilles sulfatées existent également en profondeur à Boccheggiano et à Fenicce Capanne - Serabottini, et à Rirtorto (ancien gisement, 4 km au Nord de Niccioleta), et peut-être aussi à Castel di Pietra (environ 18 km au Sud) mais il n'est pas certain dans ce cas qu'il s'agisse des évaporites associées aux schistes.

Rappelons aussi que les cristaux d'anhydrite renferment des inclusions fluides très salines, héritage vraisemblable des saumures sédimentaires (p. C).

Les lentilles sont constituées essentiellement d'anhydrite blanche, massive et finement cristalline, localement schistosée. Au sulfate est associé un faible pourcentage de dolomite en cristaux, ou en agrégats cristallins disséminés, ou quelquefois en petits lits boudinés. Les contacts des lentilles d'anhydrite avec les micaschistes sont souvent nets, parfois plus progressifs avec, sur quelques mètres, des alternances fines (centimétriques) de lits schisteux et sulfatés. Les lits schisteux sont eux aussi fréquemment boudinés (échantillon N-175-59a).

En bordure des lentilles, l'anhydrite acquiert souvent une faible charge détritique phylliteuse qui s'y exprime en lits très fins (quelques millimètres) presque uniquement composés de mica blanc. Seuls ces interlits phylliteux présentent des caractères chimiques qui signalent un milieu de dépôt évaporitique (p. A et cf. II.4).

Très localement, une faible proportion de l'anhydrite a été transformée tardivement en gypse. Cette transformation est quelquefois guidée par la schistosité S_2 perceptible dans certains faciès.

II.1.4 LA DOLOMIE associée à la série schisteuse

La dolomie a dû former originellement des niveaux puissants de plusieurs mètres situés au mur des lentilles d'anhydrite, principalement dans la partie Sud du gisement. Elle était toutefois beaucoup moins abondante que le sulfate. Les bancs de dolomie ont été presque totalement transformés en skarn à pyroxène, si bien que l'on ne trouve presque jamais de dolomie massive dans les travaux miniers et les sondages. Nous n'avons vu qu'un seul "affleurement" important de dolomie claire, massive, très finement cristalline.

II.2 GEOCHIMIE

L'étude détaillée de la composition chimique des roches d'origine sédimentaire a pour but de répondre aux besoins suivants :

- (1) préciser la nature des sédiments constituant la série avant leur recristallisation métamorphique,
- (2) déterminer l'influence géochimique des évaporites (cf. II.3) et les conditions de sédimentation (cf. II.6),
- (3) reconnaître, éventuellement, des traces de minéralisations sulfurées d'origine sédimentaire, et caractériser les faciès pétrologiques particuliers s'y rattachant,
- (4) permettre des corrélations stratigraphiques avec les autres séries de micaschistes dont les affleurements sont dispersés en Toscane (cf. II.5),
- (5) mieux caractériser les transformations métasomatiques ultérieures (cf. IV).

II.2.1 ANALYSES DES ROCHES TOTALES

* La totalité (les exceptions sont signalées dans le texte) des analyses de roches a été effectuée, au C.R.P.G. - Nancy, par quantimétrie (Govindaraju et al., 1976).

✓ Sont dosés en routine les constituants suivants :

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

- **éléments majeurs** ; SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO ,
 Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , (P.F.),
- **éléments traces** ; Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V, Rb, Zn.

La méthode standard consiste :

1 - en un essai de **grillage** (sur 1 g de poudre, à 1000°C pendant 15 heures, dans un creuset en silice), qui permet de déterminer la Perte au Feu (P.F.), c'est à dire les constituants volatils : CO_2 , H_2O (-0.11 FeO , pour compenser l'oxydation de Fe^{2+}), S_2 et SO_3 (voir ci-dessous les problèmes posés par les sulfures et les sulfates).

2 - à une fusion de 400 mg de poudre, après perte au feu, mélangée à deux fondants : 1000 mg de H_3BO_3 et 500 mg de Li_2CO_3 , par traversée de 1 heure dans un four tunnel, et du passage des produits fondus dans une calandre qui les réduit en un feuillet de 80 microns d'épaisseur.

3 - à la mise en solution de la poudre obtenue par broyage du feuillet (1 minute dans un mortier en agate) ; 200 mg de poudre sont dissouts dans 20 ml de HNO_3 (2.8 N, contenant 50 g de $\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$ par litre), et 180 ml d'eau distillée.

4 - la solution est analysée automatiquement par spectrométrie d'émission optique (matériel ARL 31000 ; réseau de 1440 traits/mm dispersant 6.95 $\text{\AA}/\text{mm}$ pour les longueurs d'onde de 2560 à 6100 \AA) ; le plasma d'excitation est fourni par une torche à micro-ondes (2400 MHz, 600 W, 200 mA, électrodes Ag ou Cu) et le gaz support est l'azote (3 l/mn ; nébulisation fixée à 7 ml/mn).

Le passage régulier de standards (4 échantillons, 4 standards dépendant des roches analysées) permet de vérifier la bonne reproductibilité des analyses.

La précision des résultats est très bonne :

- * pour les majeurs, l'écart type ne dépasse pas 1 %,
- * pour les traces , la précision est de $\pm 5 \%$ pour des teneurs de 100 ppm.

La présence de sulfates pose des **problèmes** lors des analyses. L'anhydrite et le gypse se dissocient de manière très incomplète et très variable lors de la mesure de la perte au feu à 1000°C qui précède l'analyse quantométrique. Les analyses de roches sulfatées réalisées suivant la méthode standard bouclent très largement hors de la fourchette admissible de 98.5 % à 101.5 %. Pour éviter ces problèmes, les roches à anhydrite ont été analysées au quantomètre **sans perte au feu préalable** (Jarousse, 1978), ce qui, sans être parfait, améliore sensiblement les résultats.

Les analyses sont acceptées lorsque la somme des majeurs et des anions est voisine de 100 ; toutefois, quelques analyses de roches très riches en sulfates (tabl. II-IV) ont été conservées bien que leur total se trouve légèrement en dehors de la fourchette de 100 ± 1.5 %. Cette indétermination est peu gênante lorsque l'on raisonne sur des rapports de cations.

H₂O, CO₂, SO_{3soluble} et S_{total} ont été dosés par voie humide au C.R.P.G. (M. Vernet).

CO₂, ou plutôt C_{total}, et S_{total} sont mesurés par coulométrie à impulsion. Introduit dans une cellule, le gaz entraîne une variation de pH ; le pH d'origine est ensuite rétabli par l'envoi d'impulsions calibrées de O₂, le nombre d'impulsion indique les quantités de C et S contenues dans l'échantillon dosé. La teneur en S_t peut être confirmée par gravimétrie, par dosage sous forme BaSO₄.

La distinction S_{sulfate} - S_{sulfure} s'effectue par dissolution sélective des sulfates dans l'eau en excès.

II.2.1.1 Composition des micaschistes

a/ Analyses

* Le tableau II-I regroupe 38 analyses de micaschistes provenant de la mine, donc situés à une distance, stratigraphique, faible

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

- 20 à 40 m au maximum - des niveaux d'évaporites. La plupart de ces échantillons ont été prélevés au niveau 175, principal niveau de liaison entre les chantiers.

La population totale des micaschistes analysés est plus importante (≈ 60 échantillons). Beaucoup ont dû être mis de côté en raison de transformations métasomatiques excessives. Les échantillons retenus n'en sont d'ailleurs pas strictement exempts, en particulier d'adularisation qui est parfois très diffuse.

* Le tableau II-II donne 18 analyses de micaschistes des sondages. Seules les analyses 1 à 5, 8, 16 et 17 proviennent de l'aval du gisement et (6), (9), (12) et (13) correspondent à la zone située en amont, entre le Calcare Cavernoso et le gisement. (7), (10), (11), (14) et (15) viennent du niveau de la mine. Certains de ces échantillons (9, 12, 13 et 15) sont assez fortement carbonatés.

L'échantillonnage, comme les observations, est donc fortement déséquilibré au profit de la zone minéralisée. Les résultats obtenus montrent que ce n'est pas un handicap, dans ce cas.

b/ Résultats

Nous essaierons seulement de reconstituer la **nature originelle des sédiments**, pour lesquels l'étude microscopique suggère l'abondance de la fraction gréseuse.

* Après le métamorphisme, les données chimiques sont souvent les seuls témoins sûrs de l'origine sédimentaire des roches, au moins tant que le degré de métamorphisme est faible. Dans l'épizone, on peut admettre que pour des sédiments détritiques massifs, il n'y a pas de variations chimiques notables à l'échelle des échantillons pour les constituants non volatils.

Différents diagrammes chimico-minéralogiques (La Roche, 1968, 1978 ; Moine, 1971 ; Moine et al., 1974) permettent d'établir la rela-

tion entre la composition chimique et la composition minéralogique originelle pour des méta-sédiments d'origine détritique.

* Le diagramme $(Si/3)-(Na+K) - Al-(Na+K)$ (fig. II-1) sépare bien les minéraux les plus abondants des sédiments terrigènes : quartz, feldspaths et argiles, il classe les roches sédimentaires en fonction de ces constituants et permet une bonne individualisation des arkoses, quartzites, grès, grauwackes et shales (Pettijohn et al., 1973), si on l'utilise conjointement avec les diagrammes ci-dessous.

L'échantillonnage de Niccioleta se regroupe sur les **grauwackes**, avec quelques faciès plus quartzo-feldspathiques dans les sondages.

Une deuxième population d'échantillons, plus pauvres en Si, correspond à des faciès plus riches en phyllites.

* Sur le diagramme $Na/Al - K/Al$ (fig. II-2), où le quartz et les carbonates n'interviennent pas, les roches de la mine forment **deux groupes distincts**, l'un à mica blanc (+ quartz) prédominant, l'autre nettement albitique. L'échantillon N-330b (37, tabl. II-I et fig. II-1) originellement riche en albite, présente en outre de l'albitisation hydrothermale, ce qui est exceptionnel.

Même dédoublement pour les sondages, avec pour le second groupe des faciès encore plus albitiques qui correspondent aux échantillons les plus profonds (200 à 600 m sous les travaux miniers).

Les deux groupes s'identifient bien aux **deux lithotypes** définis lors de l'étude microscopique : lithotype 1 à micas blanc et quartz, lithotype 2 à albite et chlorite (cf. II.1.2.2).

* Le diagramme $K/(Al-Na) - (Fe+Mg)/(Al-Na)$ (fig. II-3) discrimine bien les différentes argiles en éliminant l'influence de l'albite et du quartz, mais pas celle du feldspath potassique. Noter l'influence de l'adularisation pour les micaschistes de la mine.

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

Les **illites** dominant nettement, le nuage de points étant décalé en abscisse par la dolomite (l'échantillon S-87-505, n°15 du tableau II-II est d'ailleurs hors du diagramme). La population des sondages, est en moyenne moins potassique et plus ferro-magnésienne, car plus albitique et carbonatée, que celle de la mine.

En résumé, les diagrammes des figures II-1 à II-4 prouvent que la série de Niccioleta présente une tendance **grauwackeuse**, caractère qui s'accroît, semble-t-il, en profondeur. Nous verrons que ce caractère la distingue nettement de nombreuses séries schisteuses de Toscane (cf. II.5), de celles du Trias en particulier.

La série possède également des roches à K/Al plus élevé (fig. II-2), plus riches en quartz et illite (lithotype 1), qui paraissent plus abondantes dans la partie supérieure de la série et dans la zone à évaporites. Ces résultats géochimiques, pour lesquels il faut rappeler le déséquilibre de la répartition des échantillons, confirment ceux de l'observation des lames minces des sondages et de la mine où nous avons distingué un lithotype à quartz - muscovite et un lithotype à albite - chlorite plus abondant dans les zones profondes.

II.2.1.2 Les metabasites

D'après les observations microscopiques ce sont tout au plus de **méta-tuffites intensément remaniées**.

Le tableau II-II présente huit analyses de ces roches. La simple comparaison avec les tableaux II-I et II-II met en évidence leur faible teneur en silice et leur richesse en minéraux titanés ($2.11 \% < \text{TiO}_2 < 3.49 \%$, contre rarement plus de 1 % dans les mica-schistes) et en apatite ($0.25 \% < \text{P}_2\text{O}_5 < 0.88 \%$; pour les schistes $< 0.34 \%$). Les teneurs en vanadium sont aussi notablement plus élevées que celles des schistes.

Sur les diagrammes des figures II-1 à II-4, les métatuffites de Niccioleta se dispersent sur un domaine qui chevauche celui des

grauwackes et des roches éruptives basiques en soulignant leur composition à albite et chlorite prédominantes. Cette grande dispersion souligne l'intensité du remaniement.

Leurs caractères chimiques les rapprochent des metabasites des Alpes Apuanes, qui sont des "Within Plate Basalts" (p. B).

II.2.1.3 Les roches sulfatées

* La grosse masse des lentilles d'anhydrite a une **composition proche de CaSO_4** avec quelques % de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

L'analyse 4 (tableau II-IV) est représentative des lentilles. Les autres analyses correspondent à des faciès plus ou moins phylliteux de bordure des lentilles d'anhydrite.

Les analyses 16, 17 et 18 sont des anhydrites ayant subi un début de métasomatose ; de la dolomite en amphibole Mg pour (17), du sulfate en grenat pour (16) et (18).

Bien que faites suivant la méthode appropriée aux roches sulfatées, sans grillage préalable, certaines analyses bouclent assez nettement hors de la fourchette idéale.

Le tableau II-V donne la répartition calculée des sulfates, carbonates et silicates pour les analyses du tableau II-IV. Le pourcentage de sulfate varie de 30 % à 88 % environ, avec 1 à 24 % de dolomite.

En éliminant, par le calcul, les sulfates et les carbonates, on obtient la composition approximative de la phase silicatée associée aux évaporites (tableau II-VI). Ce calcul devient très imprécis pour les roches dont la charge silicatée est faible.

* L'intérêt de cette approche réside dans les comparaisons entre les compositions des schistes associés aux évaporites, et les

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

schistes ordinaires pour caractériser l'empreinte évaporitique (cf. II.3).

Soulignons seulement les **teneurs élevées en Sr** (1000 à 4000 ppm) qui caractérisent les roches sulfatées. Ce caractère, lié à l'anhydrite, est présent dans toutes les séries sulfatées du monde (Butler, 1973 ; Jarousse, 1978). A Niccioleta toutefois, Sr n'est pas synonyme d'anhydrite, puisque les épidotites possèdent des teneurs du même ordre de grandeur ; Sr y est associé à l'épidote ce qui est aussi très classique.

Sur le diagramme de la figure II-4, les roches sulfatées riches en silicates se superposent très précisément aux micaschistes de la mine, les autres se regroupent près de l'origine. On peut en conclure que la charge silicatée de ces roches a une composition identique à celle des micaschistes.

II.2.1.4 Les dolomies

En tête du tableau II-VII se trouve l'analyse de Calcare Cavernoso. Les analyses 2 à 7 correspondent à des dolomies en inclusion dans l'anhydrite massive. Les analyses 8 à 10 proviennent de la lentille dolomitique massive située au mur de l'anhydrite dans le chantier Sud de la mine. Cette lentille est très fortement transformée en pyroxénite au droit des minéralisations ; les trois échantillons ne sont pas totalement exempts de transformations hydrothermales.

Toutes ces analyses correspondent à des **carbonates proches de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$** et qui possèdent des charges siliceuses faibles.

II.2.2 COMPOSITION DES MINÉRAUX

La présentation et la discussion détaillée de la composition chimique des minéraux composant les roches méta-sédimentaires (albite, mica blanc, biotite - phlogopite, chlorite, tourmaline, anhydrite, apatite, ilménite, rutile, sphène) est regroupée au chapitre V.1.

II.3 CARACTERES EVAPORITQUES

* Une des **hypothèses de départ** était que la minéralisation de Niccioleta pouvait dériver de **préconcentrations syngénétiques** de sulfures associées à la sédimentation évaporitique, et **remaniées** plus ou moins intensément par l'hydrothermalisme tardif.

Il était donc important de parvenir à distinguer les caractères se rattachant à la sédimentation détritique, à la sédimentation évaporitique ou au dépôt des sulfures, et d'établir le rôle ultérieur du métamorphisme régional et des fluides hydrothermaux.

* Une deuxième raison, plus fondamentale celle-là, était une contribution à la **connaissance des séries évaporitiques anciennes** et de leurs transformations métamorphiques. Son but le plus important, car le plus appliqué, étant de préciser les **relations génétiques** qui existent entre certaines minéralisations (Kupferschiefer par exemple), et les faciès confinés (Moine et al., 1985). Plus indirectement, il s'agissait également de préciser les relations entre les **évaporites et certains phénomènes métallogéniques** faisant intervenir des solutions salines, et/ou riches en S, dont l'origine pouvait éventuellement être évaporitique. Il serait intéressant de mieux connaître les transformations et, à terme, la destruction, des évaporites au cours des phénomènes métamorphiques et leur lien probable avec certaines manifestations métallogéniques.

II.3.1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SOMMAIRE

La synthèse présentée ici est limitée aux données utiles dans le cadre de l'étude de Niccioleta.

II.3.1.1 Evaporites et métamorphisme

* L'origine évaporitique de certaines séries métamorphiques peut être attestée par la **conservation des évaporites** elles-mêmes ;

c'est le cas de la série de Niccioleta. La **halite** n'est jamais conservée, ce que ses propriétés physico-chimiques expliquent aisément (diapirisme, dissolution). Les **sulfates** le sont fréquemment, au moins dans l'épizone (Jarousse, 1978 ; Moine, 1979 ; Jarousse et al., 1981), même s'ils affleurent rarement en raison de leur solubilité dans des conditions superficielles. Ils deviennent exceptionnels dans les domaines profonds (Brown et Engel, 1956 ; Nash, 1972), ce qui suggère que (1) soit les milieux évaporitiques étaient extrêmement rares au cours des temps géologiques anciens, (2) soit les évaporites sulfatées sont détruites au cours des processus endogènes.

L'existence d'importantes séries évaporitiques dans des terrains paléozoïques et précambriens (McClay et Carlile, 1978 ; Leake et al., 1979 ; Jarousse, 1978 ; Zharkov, 1981) prouve qu'il faut plutôt envisager la destruction des évaporites que l'absence de sédimentation évaporitique dans les bassins anciens. Peu à peu il se dégage une méthodologie précise de l'identification des anciennes séries évaporitiques (Moine et al., 1981) à laquelle nous tentons d'apporter une contribution.

* En général, la nature évaporitique des méta-sédiments est soupçonnée, et quelquefois démontrée, sur la base de **critères minéralogiques** traduisant l'abondance d'éléments chimiques spécifiques des milieux évaporitiques. C'est le cas lorsqu'apparaissent des silicates riches en Mg, B, Na, Cl, SO₄, F ou S, comme les tourmalines-Mg (dravite), les scapolites ou les lazurites (Serdyuchenko, 1975 ; Schreyer et Abraham, 1976 ; Kulke, 1976 ; Leake et al., 1979 ; Touret, 1979 ; Schreyer et al., 1981).

En l'absence de ces minéraux, les séries "**discrètes**", comme le serait celle de Niccioleta si l'anhydrite avait disparu, sont assimilées aux séries communes, et ceci d'autant plus naturellement que leur caractère détritique est accentué.

* Des **inclusions fluides hypersalines** peuvent également constituer des indicateurs de saumures fossiles ou d'anciens dépôts salins détruits (Crampon, 1973 ; Rich, 1975 ; Touray, 1979 ; Crawford, 1981).

* La conservation des évaporites, la présence de minéraux spéciaux - qui ne sont pas nécessairement hérités d'évaporites - , ou d'inclusions fluides hypersalines sont finalement assez aléatoires. Une approche plus générale est la **recherche d'identificateurs**, a priori, moins spectaculaires mais **plus permanents** des milieux évaporitiques, et de leur conservation au cours du métamorphisme. Certains caractères chimiques, directement liés aux saumures à la base de tout processus évaporitique, semblent les plus intéressants, bien qu'ils ne soient pas universels non plus.

II.3.1.2 Approche géochimique

* Par l'étude détaillée de la minéralogie des **argiles** et de la composition chimique de séries évaporitiques d'âges variés (Trias du Bassin de Paris, Trias du Bassin d'Aquitaine, Dévonien du Bassin de Canning - Australie -, Protérozoïque du Bassin de l'Amadeus - Australie -) et par la comparaison avec des séries non évaporitiques, Jarousse (1978) a mis en évidence diverses particularités chimiques de ces séries reliables à leur origine évaporitique. Ces particularités y sont parfois sensibles sur **plusieurs centaines de mètres** de puissance. Un autre volet de cette étude concerne les **équivalents métamorphiques** de certaines des séries évaporitiques étudiées et la traduction métamorphique des particularités chimiques d'origine sédimentaire.

* Parmi les caractères chimiques les plus généralement exprimés et qui paraissent le mieux se conserver au cours du métamorphisme (Jarousse et al., 1978 et 1981 ; Moine et al., 1981), on retiendra :

- (1) **La richesse en Mg**, liée à la cristallisation (agradation ou néoformation dans des conditions sédimentaires ou diagénétiques)

d'argiles-Mg (smectites, corrensites, chlorites-Mg, attapulgités, sépiolites) - argiles dont l'abondance est depuis longtemps reconnue dans les faciès évaporitiques (Millot, 1964 ; Trauth, 1977) -. Ce caractère magnésien d'origine silicatée, se distingue bien de celui lié aux carbonates, également fréquents dans ces terrains. Il a de fortes chances de résister à un métamorphisme même intense ; Mg est en général peu mobile dans ces conditions.

(2) **Un caractère potassique** dû à la présence d'une abondante fraction illitique riche en K, et à basse valeur en Na sauf dans les faciès à halite.

(3) **L'abondance de Sr** dans les sulfates, mais son devenir métamorphique est incertain après la disparition de son support. B, F et Li sont des éléments traces abondamment incorporés dans les argiles des milieux évaporitiques et qui se disperseront peu lors du métamorphisme car ils s'incorporent bien au réseau des phyllites (F et Li) ou donnent, très tôt, des minéraux stables comme les tourmalines-Mg (B).

* Les études géochimiques disponibles sont toutefois limitées aux **séries évaporitiques argilo-carbonatées** de plateforme. Les caractères géochimiques rappelés ci-dessus, y sont en général bien exprimés, particulièrement au Trias. Ce n'est probablement pas le cas pour toutes les séries évaporitiques, particulièrement celles de rift (Bauer, 1974), au **caractère détritique** plus accusé.

D'autre part, des **transformations métasomatiques** peuvent parfois entraîner des **convergences géochimiques** avec les faciès évaporitiques (Moine et al., 1982 ; Moine, 1982). Il est donc indispensable d'associer l'étude pétrographique à l'approche géochimique.

II.3.2 LES "SCHISTES VERTS MINERALISES DE VALLE GIOVE"

(Rio Marina, Ile d'Elbe ; d'après Deschamps,
1980 et Deschamps et al., 1983)

* Dans le cadre d'une étude pétrologique et géochimique très argumentée de l'environnement et des minéralisations des gisements de la **région de Rio Marina (Ile d'Elbe orientale)**, Deschamps (1980) signale la présence, dans le gisement de Valle Giove, et là seulement, de **minéralisations stratiformes** très diffuses, de pyrite associées à un niveau de "**schistes verts**" très particuliers de la série **triasique** (Verrucano). Après une discussion détaillée du rôle éventuel du volcanisme sous toutes ses formes, l'auteur rejette cette possibilité et retient un **dépôt en milieu confiné pré-évaporitique** pour expliquer la genèse de ces roches.

Deschamps et al. (1983), complétant cette discussion, montrent qu'aucun sédiment, même évaporitique, ne correspond exactement aux compositions chimiques des Schistes Verts Minéralisés (SVM), et qu'il y a lieu d'envisager des transformations par des solutions hydrothermales affectant seulement le niveau minéralisé, au plus tard lors du métamorphisme syn-tectonique alpin.

Des préconcentrations stratiformes sont également signalées dans le gisement voisin de Calamita (Macaudière et Marignac, 1979), encaissé dans des terrains d'âge **permo-carbonifère**.

L'intérêt de cette étude pour la compréhension du gisement de Niccioleta est double :

- (1) la **série de Niccioleta** pouvait correspondre à la série triasique du Verrucano (Vighi, 1966 ; Albani, 1976), et les niveaux d'évaporites constituer l'équivalent latéral des "**schistes verts minéralisés**",
- (2) ces minéralisations stratiformes formaient un terme de comparaison, situé en plus à proximité. Les SVM présentaient les caractères minéralogiques et chimiques d'une

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

formation sédimentaire associée à un dépôt de sulfure sédimentaire ou diagénétique, modèle que l'on pouvait espérer retrouver à Niccioleta sous une forme plus ou moins équivalente.

Rapidement, le rattachement de la Série de Niccioleta, chimiquement très différente du Trias, aux terrains paléozoïques de Toscane (cf. II.5) a éliminé la première possibilité (p. B).

*** Quelles sont les principales caractéristiques des schistes verts minéralisés de Valle Giove ?**

La série triasique connue dans les environs de Rio Marina, et en Toscane continentale, est composée de roches variées : quartzites, arénites, conglomérats, schistes, marnes, calcschistes et carbonates. Ses termes détritiques présentent des compositions de sédiments de maturité particulièrement élevée (quartz + muscovite).

Les SVM, verts sombres à noirâtres, très phylliteux, bien lités et présentant des lits riches en pyrite disséminée dans la stratification, apparaissent bien individualisés dans la série tant par leur aspect que par leur minéralogie ou leur composition chimique très particulière.

Leur **richesse en fer** est inhabituelle (pyrite + hématite disséminées), mais surtout ils ont des phases silicatées très nettement **potassiques et magnésiennes**. Les teneurs en Fe, Mg et K sont nettement corrélées. Celles en F (jusqu'à 1.93 %) et en Li (moyenne 259 ppm) sont anormalement élevées.

La **biotite verte**, extrêmement abondante (les SVM sont des biotitites) et d'origine métamorphique, est le minéral le plus caractéristique des SVM, d'autant qu'elle n'existe dans aucun autre faciès de la série. C'est une biotite-Mg ($Mg/(Fe+Mg) = 0.54$ à 0.73), pauvre en Ti ($TiO_2 \leq 0.69$ %) dont les sites interfoliaires sont peu saturés en K.

Ces schistes ne peuvent en aucun cas être confondus avec les chloritites hydrothermales qui accompagnent certaines minéralisations ferrifères à Valle Giove et dans les autres gisements du district.

* Pour Deschamps, la **biotite** résulte de la recristallisation métamorphique d'une **association sédimentaire** à chlorite-Mg et feldspath-K dont l'origine serait un **milieu confiné**. Cette association donne du mica dans des conditions P-T bien plus basses que celles de l'isograde biotite (+) des schistes communs (Jarousse, 1978 ; Brown, 1978), car les conditions chimiques sont particulièrement favorables.

Deux types de modèles de dépôt ont été proposés par Deschamps et al., (1983) : (1) celui où des chloritites à pyrite, d'origine évaporitique ou exhalative, seraient transformées par des solutions riches en K, au début du métamorphisme régional, (2) celui où un bassin confiné piégeant du fer aurait reçu des produits tuffacés riches en K, les sédiments ayant ensuite été métamorphisés en présence de solutions magnésiennes.

De tous les gisements du district de Rio Marina, seul celui de Giove est reliable à des niveaux porteurs de minéralisations strati-formes, mais les actions hydrothermales y sont également très importantes. Pour les autres gisements, aucun indice ne permet de réviser l'hypothèse épigénétique admise.

Retenons pour terminer, que les caractères évaporitiques sont ici clairement exprimés dans une série de nature globalement détritique.

II.3.3 RETOUR SUR NICCIOLETA

* La nature évaporitique de la série de Niccioleta, n'a évidemment pas besoin d'être démontrée dans la mesure où l'origine sédimentaire des lentilles d'anhydrite et de dolomie n'est pas contestable.

* L'étude réalisée est avant tout une contribution à l'identification des séries méta-évaporitiques. Elle vise à définir **comment s'enregistrent les caractères évaporitiques dans le cas d'une série à dominante détritique**, très différente des séries de plate-forme bien typées.

Cette étude correspond évidemment à un cas particulier. Sa généralisation n'est pas possible ; il faudra étudier d'autres cas semblables avant d'y parvenir. Les résultats obtenus ont l'intérêt d'indiquer clairement quels objectifs il faudrait se fixer, et quelles méthodes employer, pour rechercher des indices **"d'évaporitisme" dans des séries métamorphiques grés-pélitiques**, a priori communes, mais où les évaporites auraient disparu. Encore faut-il admettre que les phases silicatées associées soient conservées suffisamment intactes, et in situ, lors de la destruction des évaporites.

* La recherche d'indices de **minéralisations stratiformes** associées à des faciès lithologiques particuliers ressemblant, ou ne ressemblant pas, aux Schistes verts de Valle Giove, constitue une autre motivation importante de cette étude.

* Les principaux résultats de ce travail ont été présentés dans une publication (p. A). Sans y revenir en détail nous évoquerons seulement certains d'entre eux en apportant quelques compléments.

II.3.3.1 Expression et intensité des marques évaporitiques

* Détritique et grauwackeuse (cf. II.3.1), la série de Niccioleta présente des caractères sédimentologiques et chimiques très différents des séries évaporitiques argilo-carbonatées bien caractérisées qui servent de références.

Ni par la composition des roches, ni par celle des minéraux (cf. V.1), les micaschistes ne présentent de tendance chimique évoquant la proximité des évaporites, ou suggérant l'existence de

minéralisations stratiformes. Pourtant l'essentiel de l'échantillonnage provient de la partie de la série contenant les évaporites et les minéralisations.

* Même les anhydrites plus ou moins phylliteuses (tabl. II-IV) ne présentent pas (fig. 1, p. A) de tendance magnésienne comparable à celle des termes de référence (Moine et al., 1981 ; fig. 3). Aucun échantillon ne se situe du côté le plus magnésien de l'alignement illite - dolomite.

Toutefois, si l'on élimine par le calcul les phases sulfatées et carbonatées, on obtient une estimation grossière de la composition de la phase silicatée (tableau II-VI). Ces résultats sont évidemment très imprécis dès lors que le pourcentage de la phase silicatée est faible ; les échantillons pour lesquels $Al_2O_3 < 3 \%$ n'ont pas été calculés.

Il apparaît un **net caractère magnésien** de la phase silicatée ($Mg/(Fe+Mg) = 0.68$) alors que ce rapport ne dépasse pas 0.50 dans les micaschistes (carbonates compris). A l'inverse des micaschistes, les lits phylliteux sont aussi nettement plus **potassiques que sodiques**, sans être pour autant hyper-potassiques, loin s'en faut.

* La composition des minéraux des lits phylliteux de l'anhydrite (cf. V.1 et p. A) confirme la **tendance magnésienne**. Ce caractère reste discret en raison de la prédominance très accentuée des micas blancs sur les chlorites et les phlogopites.

Quelques **schistes associés à la pyrite** présentent des micas blancs **très phengitiques**, semblables à ceux associés à l'anhydrite, mais plus riches en Fe. Ces schistes sont tous profondément transformés en chloritite hydrothermale ferrifère (V.1.5). Il est probable que le caractère ferrifère des micas blancs résiduel provient d'un début de chloritisation.

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

* Certaines analyses à la microsonde de Nancy ont été réalisées à l'aide d'un programme particulier (**programme scapolite**) dosant F, Cl et S en plus des éléments majeurs habituels. Ces analyses (tableaux V-II, -III, -IV, -V et -VI) sont trop peu nombreuses pour permettre des conclusions définitives ; les résultats obtenus n'ont toutefois pas encouragé la poursuite de cette expérience.

Il paraît acquis que, conformément à l'attente, les minéraux connexes de l'anhydrite sont nettement plus riches en F que ceux des micaschistes, sans toutefois - exception faite des apatites du tableau V-VI - présenter des teneurs exceptionnelles (toutes sont inférieures à 1.1 %).

La présence dans certains lits phylliteux de très fins (< 1 mm) passages de micas blancs contenant d'innombrables et minuscules blastes de **tourmaline riche en dravite** (88 %, contre 64 % pour les rares blastes néogènes des micaschistes) rend compte de la localisation du bore, excellent **marqueur de la salinité** (Harder, 1970 ; Furst, 1981). Le bore est expulsé très tôt du réseau des illites, lors de la diagenèse tardive, car il s'intègre mal au réseau des illites ordonnées puis de la muscovite. Dans un contexte au chimisme favorable le bore se fixe très tôt sous forme de tourmaline (Kulke, 1976).

* Des indices de saumures sédimentaires ont été recherchés dans les **inclusions fluides** des minéraux de la série, minéraux pour la plupart peu favorables à ce genre de recherches (phyllites).

Des **inclusions hyper-salines** (à cube de NaCl) ont été reconnues seulement dans les anhydrites massives (p. C). L'hypothèse plausible est qu'il s'agisse des reliques des saumures sédimentaires. Leur conservation confirme que les lentilles sulfatées se sont comportées en systèmes fermés lors du métamorphisme.

II.3.3.2 Nature des argiles associées aux sulfates

* L'abondance de K dans les lits phylliteux de l'anhydrite indique, en l'absence de feldspath-K, que l'essentiel des argiles associées à la sédimentation évaporitique était constitué par de l'illite ($K_{1-1.5} Al_4 [Si_{7-6.5} Al_{1-1.5} O_{20}] (OH)_4$), minéral argileux (héritage détritique) prépondérant de nombreuses séries évaporitiques (Millot, 1964 ; Jarousse, 1978).

Cette argile admet d'importantes substitutions dans son réseau par agradation, sédimentaire et diagénétique, au contact des fluides sursalés chargés en Mg, B, F, ... Les principales substitutions dans le réseau de l'illite sont :

- celle, partielle, de Al^{VI} par Mg (ou Fe^{2+} , ou Li),
- celle de (OH) par F (Wedepohl, 1970),
- celle de Si^{IV} ou Al^{IV} par B (Harder, 1970). L'illite serait le principal minéral argileux susceptible de fixer le bore en quantités importantes.

* Les teneurs en Mg des lits phylliteux de l'anhydrite sont toutefois trop élevées pour être dues seulement aux illites-Mg ; celles-ci devaient être accompagnées d'autres argiles-Mg, vraisemblablement des chlorites, formées lors du dépôt et de la diagenèse.

Si dans le tableau II-VI on sélectionne les compositions calculées les plus significatives (silicates ≥ 20 % ; lignes 1, 3, 5, 6, 14, 15), on obtient des compositions chimiques assez comparables à celles des analyses des phases phylliteuses obtenues par Jarousse (1978 ; tableau II-VII), où l'illite représente 50 à 80 % de la phase argileuse, et les chlorites (\pm corrensite) le reste.

II.4 LE METAMORPHISME REGIONAL

Halbani (1976), comme Vighi (1966) puis Arisi-Rota et Vighi (1971), a seulement signalé la nature métamorphique de la série de Niccioleta.

Du métamorphisme régional on cherche à préciser : (1) ses conditions P-T, (2) le comportement des évaporites, (3) ses relations avec les phénomènes hydrothermaux.

II.4.1 DONNEES GENERALES

* L'observation microscopique des micaschistes révèle l'existence de deux **assemblages minéralogiques** caractéristiques d'un **métamorphisme régional dans l'épizone**, dont deux schistosités successives, S_1 (schistosité de flux) et S_2 ("strain slip") soulignent le caractère polyphasé. La première association, **quartz + albite + phengite + chlorite**, caractérise la moitié supérieure de la série. La seconde, **quartz + albite + phengite + chlorite + biotite**, est omniprésente en aval de la mine et apparaît sporadiquement dans la partie supérieure à la faveur de lits schisteux de composition particulièrement favorable.

L'isograde **biotite (+)** est donc situé grosso-modo au niveau du gisement, ou un peu en aval.

* Le problème posé par les carbonates disséminés dans les micaschistes est double : (1) leur origine est pro parte sédimentaire, pro parte hydrothermale, (2) leur transformation est parfois métamorphique, parfois hydrothermale. Dans chaque cas, la situation n'est pas claire.

Il est, par contre, à peu près certain que l'association dolomite + quartz est stable dans la partie supérieure de la série. Vraisemblablement, elle participe à la formation de

la hornblende (cf. V.1.5) dans les zones profondes, peu en aval de l'isograde à biotite (p. A).

* Le report des analyses de micaschistes sur les diagrammes ACF et A'KF modifiés (fig. II-5) montre que les associations minéralogiques observées correspondent aux paragenèses stables dans le "**faciès des schistes verts**" ("low grade metamorphism" de Winkler, 1979). Ces diagrammes confirment en outre que les échantillons choisis n'ont pas subi de transformations importantes en épidote ou adulaire, et n'ont pas de **tendance évaporitique** (cf. Jarousse, 1978 ; fig. IV-1 & 2).

II.4.2 CONDITIONS P-T, AGE

* 300 à 550°C et 1.5 à 6 kbar sont les limites approximatives du faciès des schistes verts (Fig. II-6).

L'apparition de la biotite correspond à des réactions très diverses qui dépendent beaucoup de la composition minéralogique et chimique des substrats (Brown, 1975). La plus probable est ici une réaction du type (p. A) :



Les conditions P-T de cet équilibre ne sont pas connues précisément, d'autant que les compositions de ces minéraux sont très variables. P et T semblent se situer dans les conditions médianes du faciès. La composition des phengites des micaschistes a permis de proposer (p. A) :

400°C pour 2 kbar

450°C pour 3 kbar

Les travaux récents de Massonne (1981) et Massonne et Schreyer (1983) sur le système $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ montrent que, pour l'association à phengite + phlogopite + feldspath-K, la composition des phengites est seulement une fonction de P et T (de 3 à 20

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

Kbars et de 300 à 700°C). En appliquant ce nouveau baromètre aux phengites de Niccioleta, les pressions correspondant à 400-450°C sont de l'ordre de 4-5 Kbars. Cette méthode semble conduire à une surévaluation de la pression, lorsque l'assemblage ne comporte ni feldspath-K, ni phlogopite.

* Des conditions P-T équivalentes se retrouvent, au niveau structural correspondant à la base du Calcare Cavernoso, dans le Sud de la Toscane :

- Série de Boccheggiano (Franceschelli, 1980),
- Unité de Rio Marina -Ile d'Elbe- (Deschamps, 1980),
- Unité de Calamita -Ile d'Elbe- (Macaudière et Marignac, 1979),
- Série du Monte Amiata (Bagnoli et al., 1980),

mais aussi dans le Nord :

- Micaschistes des Alpes Apuanes (Carmignani et Giglia, 1975 ; Kligfield et al., 1981),
- Micaschistes des Monts Pisans (Schiaffino et al., 1962).

Seuls, les sondages du champ géothermique de Lardello recoupent des terrains mésozonaux à grande profondeur (2500 à 4000 m) suivant Bertini et al. (1980) et Gianelli et al. (1980). Des micaschistes et des gneiss constituent aussi le promontoire de Calamita (Ile d'Elbe).

* Faute de repères, l'âge du métamorphisme de la Série de Niccioleta ne peut pas être fixé précisément.

Suivant Franceschelli (1980), à Boccheggiano, 10 km à l'Est de Niccioleta, la Formation de Tocchi (Trias moyen - supérieur), située sous le Calcare Cavernoso, présente des schistosités semblables et concordantes avec celles des micaschistes sous-jacents. Sur l'île d'Elbe, Saupé (1979) et Deschamps (1980) reconnaissent également un métamorphisme régional alpin qui est, semble-t-il, généralisé dans tout le Sud de la Toscane.

Mais certains auteurs (Saupé, 1979 ; Marinelli, 1980 ; Del Moro et al., 1982 ; Cavaretta et al., 1982) évoquent la possibilité d'un métamorphisme **hercynien** affectant les terrains paléozoïques.

Le développement d'importants phénomènes hydrothermaux, d'âge alpin, à haute température (450 - 500°C) et à basse pression (≤ 1 kb), souvent en l'absence de corps magmatique à proximité immédiate (à Niccioleta au moins), indique que les terrains étaient encore à haute température lors de la métasomatose. Ceci suggère que : (1) soit l'hydrothermalisme est tardi-métamorphique et prend place juste après le métamorphisme régional, après le relachement des contraintes, c'est à dire après l'orogénie et la tectonique de nappes, mais avant que la température n'ait fortement diminué, ce qui est beaucoup plus lent que le relachement dynamique ; (2) soit que les terrains ont été réchauffés par les dômes thermiques associés au magmatisme Mio-Pliocène.

La première hypothèse apparaît plausible compte-tenu de la rapidité de l'évolution orogénique alpine.

En résumé, le métamorphisme de la série de Niccioleta est probablement alpin, mais la possibilité qu'il ait pu être précédé par un métamorphisme hercynien - au plus épizonal - ne doit pas être écartée.

II.5 CORRELATIONS STATIGRAPHIQUES ET DATATIONS

De nombreux travaux ont été consacrés aux corrélations entre les différentes séries **schisteuses** de Toscane. La publication B y apporte une contribution sur des bases géochimiques. Nous en rappellerons les principaux résultats concernant Niccioleta et les séries voisines, et y apporterons quelques précisions en se plaçant dans une optique locale.

II.5.1 LE PROBLEME STRATIGRAPHIQUE

C'est le problème, quasi général, des séries de micaschistes épizonaux très puissantes et monotones (schistes X). La difficulté est amplifiée en Toscane par la dispersion et les dimensions réduites des affleurements.

* La série des micaschistes à intercalation d'évaporites (Série de Niccioleta) est connue, sous le Calcare Cavernoso, dans quatre sites voisins seulement : (1) dans la mine de **Niccioleta**, (2) dans les mines du district de **Boccheggiano**, 9 km à l'Est de Niccioleta, (3) dans les sondages de **Fenicce Capanne - Serrabottini**, 8 km au SSW de Niccioleta et (4) dans l'ancien gisement de pyrite de **Ritorto**, environ 4 km au nord (Quattrociochi, 1951 ; Vighi, 1965 ; Olivero, 1963 ; Arisi-Rota et Vighi, 1971 ; Vighi, 1971 ; Burtet Fabris et Omenetto, 1973).

A **Boccheggiano** (Franceschelli, 1978 et 1980) et à **Serrabottini**, deux petites fenêtres tectoniques laissent affleurer des micaschistes associés à des méta-conglomérats, et situés juste en dessous du Calcare Cavernoso. Ces affleurements correspondent aux Séries de Boccheggiano et de Fenicce Capanne - Serrabottini définies au début de ce chapitre (p. 14). On verra plus loin les raisons qui conduisent à bien séparer les unités affleurantes de celles connues dans les travaux miniers.

18 km au Sud de Niccioleta, des micaschistes, sans évaporites, sont connus également dans les travaux profonds de la mine de **Gavorrano** (Arisi Rota et Vighi, 1971 ; Dallegno et al., 1980) et 5 km à l'Est de ce gisement dans les sondages du prospect de **Castel di Pietra** (Arisi Rota et Vighi, 1971). En ce lieu il existe également de grandes épaisseurs d'évaporites, mais leurs relations avec les micaschistes sont mal connues (Bencini et al., 1982).

Tous ces micaschistes ont été regroupés dans la littérature sous le nom de "**Formazione filladica di Boccheggiano**" (Coccozza et

al., 1974) ou "**Boccheggiano Formation**" (Bagnoli et al., 1978 et 1979). Ce regroupement, pratique à l'échelle de la Toscane, doit être remis en cause car il ne correspond probablement pas à une seule unité stratigraphique (cf. II.5.4).

* Au Nord de Niccioleta (entre 8 et 18 km environ), les sondages du **champ géothermique de Larderello** recoupent, souvent à assez grande profondeur, des micaschistes, dont certains peuvent être rattachés à la Formation de Boccheggiano (Batini et al., 1978 ; Gianelli et al., 1978 et 1980 ; Bertini et al., 1980).

* Il existe donc un **problème stratigraphique local** lié à la dispersion des sites d'observation. Il consiste à corréliser les différents ensembles ci-dessus, lorsque cela est possible...

Seule la série schisto-évaporitique est bien caractérisée, mais elle est connue en quatre lieux seulement. Les micaschistes sans évaporites, rattachés à la Formation de Boccheggiano, sont-ils les équivalents latéraux de la série évaporitique ?

A Boccheggiano et Serrabottini, les sondages indiquent clairement que les faciès évaporitiques se trouvent à l'aval des séries affleurantes. Toutefois ces dernières pourraient résulter de la dissolution des sulfates à proximité de la surface. Objection importante à cette hypothèse, la Série de Niccioleta ne possède pas de faciès qui rappelle les méta-conglomérats des affleurements.

* Le **problème stratigraphique** est également posé à l'échelle **régionale**. Comment se corréler les séries "aveugles" du Sud de la Toscane, avec celles, datées, des Monti Pisani (ENE de Pise) et des Alpi Apuanes (région de Carrare). On y reconnaît des séries de schistes du Trias, du Permo-carbonifère, du Siluro-dévonien (groupe de Buti) et de l'Ordovicien-silurien (groupe des "Filladi Inferiori") (Bagnoli et al., 1978, 1979).

II.5.2 SOMMAIRE DES CONNAISSANCES STRATIGRAPHIQUES

* Les séries schisteuses de Toscane, métamorphiques ou non, situées à la base du Calcare Cavernoso, ont d'abord été assimilées à une formation schisteuse **triasique** constituant la base de la série Toscane autochtone (Verrucano s.l.).

Assez tôt toutefois, dans le Nord de la Toscane, certaines unités furent rattachées au **Permien et au Carbonifère supérieur** (De Stephani, 1894 - in Gasperi et Gelmini, 1973 ; Lotti, 1916 ; Trevisan, 1955 ; Giannini et al., 1970 ; Vai et Francavilla, 1974). Plus tard, ont été distingués des terrains **pré-carbonifères** (Borsi et al., 1966), dont certains datés du **Silurien** (Vai, 1972).

Par la suite de nombreux travaux ont fourni une meilleure distinction des séries triasiques, permo-carbonifères et des autres terrains paléozoïques (Azzaro et al., 1976 ; Bagnoli et al., 1978, 1979, 1980 ; Gianelli et Puxeddu, 1979 ; Gianelli et al., 1978, 1981 ; Puxeddu et al., 1979 ; Tongiorgi et Bagnoli, 1981).

* Toutefois, ces travaux ont laissé en suspens le cas de la **Formation de Boccheggiano**, faute de données suffisantes. Elle est suivie par les auteurs :

- **triasique**, autochtone et, donc, en continuité avec le Calcare Cavernoso (Trevisan, 1955 ; Vighi, 1966 ; Signorini, 1966 ; Arisi-Rota et Vighi, 1971 ; Giannini et al., 1971 ; Halbani, 1976),
- **permo-carbonifère** et discordante avec le trias (Cocozza et al., 1974 ; Azzaro et al., 1975 ; Marinelli, 1978, 1980),
- équivalente du **groupe de Buti** (Silurien sup. - Dévonien inf.) ou de celui des "**Filladi Inferiori**" (Ordovicien sup. - Silurien), qui présente des intercalations de metabasites (Bagnoli et al., 1978, 1979 ; Gianelli et Puxeddu, 1978, 1979).

L'approche géochimique de ce problème nous a conduit à confirmer partiellement les dernières corrélations (p. B).

II.5.3 DONNEES COMPLEMENTAIRES

* La dolomie, et plus encore le milieu évaporitique, sont peu propices à la microfaune et à sa conservation. Sur deux échantillons de dolomie massive associée aux sulfates de Niccioleta, la recherche de **conodontes** n'a abouti à aucun résultat.

* L'extension prise par les travaux miniers depuis quelques années permet par contre de régler sans ambiguïté le problème des relations de la série schisteuse et de la série toscane sus-jacente.

A une époque où les évaporites, donc les micaschistes, étaient assimilés au Trias, Vighi (1966), disposant de très peu de données structurales précises, a dessiné la structure de Niccioleta comme un **anticlinal** affectant la série schisteuse avec le Calcare Cavernoso en continuité stratigraphique, ce qui constituait la solution la plus logique.

Ultérieurement, cette représentation a été utilisée comme argument à l'appui de l'âge triasique des micaschistes,... puisqu'ils sont "**concordants**" avec le Calcare Cavernoso.

Les coupes de la figure III-1 mettent en évidence la **discordance** entre ces deux unités.

Toutefois, il reste principalement deux cas possibles, entre lesquels aucun argument sûr ne permet de trancher :

(1) soit le Calcare Cavernoso est **autochtone**, sa brèche de base provient de la désulfatation in situ de la dolomie triasique et la surface de séparation avec les micaschistes marque la paléotopographie du bassin triasique, les micaschistes et évaporites associés sont d'âge paléozoïque,

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

(2) soit le Calcare Cavernoso est **charrié**, la brèche correspondant à la semelle de nappe (Dallan Nardi et Nardi, 1972) liée aux évaporites de Burano ; l'âge des micaschistes est alors tout à fait indéterminé, compte-tenu de l'ampleur de la tectonique apenninique.

*** Composition isotopique des sulfates (S et O).**

D'importants travaux ont été consacrés à l'étude de la composition isotopique des évaporites sulfatées d'Italie (Cortecci et al., 1981), et de Toscane (Cortecci et al., 1980 ; Cortecci et al., 1983a ; Cortecci et al., 1983b).

Les compositions isotopiques fournissent des indications précieuses sur l'**âge des évaporites** (Pilot, 1974 ; Nielsen, 1979 ; Ohmoto et Rye, 1979 ; Claypool et al., 1980). Toutefois, la variance de la composition isotopique est grande pour chaque époque géologique et une datation sur ces bases doit être considérée avec des réserves (cf. Nielsen, 1979, fig. 6).

Pour les anhydrites de Niccioleta et des environs, les valeurs moyennes de $\delta^{34}\text{S}$ sont de $+14.7 \pm 0.56$ ‰ (Cortecci et al., 1980), ou $+15$ à $+16$ ‰ (Cortecci et al., 1983a), avec $\delta^{18}\text{O} = +12.0 \pm 1.7$ ‰ (Cortecci et al., 1983b).

Le report de $\delta^{34}\text{S}$ sur les abaques de Nielsen (1979, fig. 6) et Claypool et al. (1980, fig. 5, 6 et 9) conduit à trois âges possibles :

- Trias,
- Carbonifère supérieur,
- Dévonien inférieur.

Seuls, les deux âges extrêmes ont été retenus par Cortecci et al. (1980).

Soulignons que les résultats cités par Arnold (1981, p. 316) : anhydrite associé au Calcare Cavernoso, $\delta^{34}\text{S} = +15\text{‰}$; anhydrite dans les micaschistes, $\delta^{34}\text{S} = +20\text{‰}$, s'accordent bien avec le Trias et la Dévonien (Cf. Claypool et al., 1980, fig. 3).

$\delta^{18}\text{O}$ ne se corrèle pas ici avec $\delta^{34}\text{S}$ (Cortecci et al., 1983) ; les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ correspondent bien avec le Permien (Claypool et al., 1980, fig. 10).

Dans ces conditions, il paraît hasardeux de conclure de manière définitive.

* L'éventualité d'une **superposition d'écaillés tectoniques** très fines faisant alterner des terrains triasiques évaporitiques et des terrains paléozoïques doit être écartée. Cette superposition serait liée à la tectonique tangentielle apenninique, or la série, dont la structure est assez tranquille, ne révèle pas de déformation semblable, qui puisse être **post-métamorphique**.

II.5.4 APPROCHE GEOCHIMIQUE DES PROBLEMES STRATIGRAPHIQUES

* La **monotonie lithologique** du substratum cristallin de la Toscane et les conditions d'observation de certaines séries, tout particulièrement celles qui nous intéressent directement, font que l'approche pétrographique et stratigraphique classique des corrélations atteint vite ses limites.

* Les travaux géochimiques récents de Gianelli et Puxeddu (1979) et de Deschamps (1980) laissaient présager que certaines des séries datées du substratum Toscan possédaient une géochimie différenciée et bien typée, liée à des conditions de dépôt variées.

Après avoir bien caractérisé la géochimie des séries-type, on peut espérer les retrouver dans d'autres sites à partir d'un échantillonnage restreint.

La publication B suit cette démarche, et présente ses résultats à l'échelle de la Toscane. Nous préciserons ici le cas de la **Formation de Boccheggiano** et des problèmes particuliers qu'elle soulève.

* La publication B (tab. I) présente les principaux groupes et unités stratigraphiques **anté-triasiques**, suivant le schéma proposé par Bagnoli et al. (1978, 1979) et Tongiorgi et Bagnoli (1981).

Dans le **super-groupe 2** (substratum cristallin ; 1 étant le Permo-carbonifère), le **groupe 1** (Buti l.s.) correspond au Silurien - Dévonien inférieur, et le **groupe 2** ("Filladi Inferiori") à l'Ordovicien supérieur - Silurien.

II.5.4.1 Bases de l'interprétation

* La méthode d'interprétation à l'aide de diagrammes géochimiques appropriés (La Roche, 1968, 1978 ; Moine, 1971) a déjà été précisée (p. B et II:2.1.1.b). Les diagrammes utilisés (fig. II-1, -2, -3, -4) dispersent dans l'espace les différents minéraux constitutifs des roches sédimentaires détritiques.

A partir d'une **population d'échantillons** de méta-sédiments, on reconstitue assez précisément la composition minéralogique originelle, en établissant la relation entre la **composition chimique** de la population et la **minéralogie détritique** correspondante. L'apparition de transformations non isochimiques, à partir d'un certain degré de métamorphisme ou/et dans le cas de formations finement litées, constitue la principale limitation de cette méthode.

* L'utilisation de la géochimie à des fins stratigraphiques nécessite, avant tout, que les diverses unités possèdent des compositions chimiques bien différenciées. La première phase du travail définit les **caractères géochimiques typiques** des groupes datés, la seconde consiste à leur **correler les ensembles incertains**.

- Les terrains **permo-carbonifères** sont caractérisés par une **forte maturité sédimentaire** ; ce sont des grès s.s. et des argilites formés essentiellement par un mélange de quartz et d'illites en proportions variables, avec très peu de feldspaths et de chlorite (p. B, fig.4).
- A l'inverse le **Groupe des "Filladi Inferiori"** (Lower Phyllites, p. B) présente de nombreux faciès de **grauwackes** et s'individualise de tous les autres ensembles par le **caractère sodique** bien marqué de la plupart des échantillons (p. B, fig. 4 et 5). Il s'agit de sédiments d'assez faible maturité où s'intercalent des méta-vulcanites basiques.
- Le **Groupe de Buti l.s.**, qui occupe une position **intermédiaire** entre les deux précédents sur la figure 4 (p. B), est composé en majorité de quartzites, de grès légèrement feldspathiques et de shales. Il se différencie du permo-carbonifère par sa plus forte alcalinité et des "Filladi Inferiori" par une affinité nettement **potassique** (p. B, fig. 5), accentuée par l'association de vulcanites acides.
- La géochimie des **faciès détritiques du Trias** (Verrucano triasico, Trévisan, 1955 ; Verrucano s.s., Elter et al., 1966) a été établie par Deschamps (1980) pour les affleurements des Monti Pisani et de l'Elbe orientale (unité de Rio Marina, Perrin, 1974). D'une grande homogénéité chimique, le Trias est marqué par une **très forte maturité sédimentaire**, une forte alcalinité potassique, et le lessivage presque total des éléments les plus mobiles : Na et Ca. Sa ressemblance géochimique avec le Permo-carbonifère résulte du fait qu'une forte proportion du matériel triasique provient de l'érosion de la série permo-carbonifère. La distinction s'établit mieux sur des bases pétrographiques, le Verrucano présentant des faciès lithologiques caractéristiques comme les "anagénites", **conglomérats et micro-conglomérats polygéniques** à galets de schistes, de quartzites et de "porphyre" (Rau et Tongiorgi, 1974).

II.5.4.2 La Formation de Boccheggiano, ses problèmes propres

* L'échantillonnage géochimique de la Formation de Boccheggiano regroupe :

- (1) les échantillons de la mine de Niccioleta (Tab. II-I ; groupe "mine" dans p. B), faciès plus ou moins associés aux évaporites et répartis sur une puissance réduite,
- (2) les échantillons des affleurements de Boccheggiano (Tab. II-VIII) et de Serrabottini (Tab. II-IX ; analyses de l'Ecole des Mines, voie humide, Y. Baud), qui avec les analyses publiées par Franceschelli (1980) constituent le groupe "outcrops" de la publication B ; eux aussi correspondent à une épaisseur stratigraphique limitée,
- (3) les échantillons des sondages des trois secteurs (groupe "drillings" de p. B) avec :
 - ceux de Niccioleta (Tab. II-II),
 - ceux de Boccheggiano (Tab. II-X, analyses 1 à 6),
 - ceux de Serrabottini (Tab. II-X, analyses 7 et 8).

A l'opposé des deux premiers, le groupe des sondages rassemble des échantillons situés dans des **positions stratigraphiques très diverses**. Ils sont éparpillés sur environ 1000 m de puissance, et peuvent provenir d'unités stratigraphiques différentes si la Formation de Boccheggiano ne correspond pas à un ensemble stratigraphique homogène, ce qui est le cas.

* Toutes les tentatives d'interprétation globale de l'échantillonnage ci-dessus conduisent à des échecs. Le nuage de points, très dispersé sur les diagrammes, ne se corrèle précisément à aucune des séries-type. Il les chevauche un peu toutes, ce qui suggère que la **Formation de Boccheggiano est constituée par différentes unités stratigraphiques**.

Le problème est alors de reconstituer la répartition spatiale des différentes composantes, et de les identifier, en tenant compte de l'origine des échantillons et de leurs regroupements.

II.5.4.3 Résultats

* Sur tous les diagrammes, les **roches des affleurements**, micaschistes et méta-conglomérats, s'associent très clairement au **Permo-carbonifère** (p. B, fig. 7). Il en est de même pour les échantillons des sondages correspondant à l'aval immédiat (grosso modo 200 m) des affleurements (Tab. II-X, analyses 1 à 3 de Boccheggiano et 7 et 8 de Serrabottini).

Ces résultats confirment l'âge permo-carbonifère des affleurements ; corrélation déjà proposée, sur des critères pétrographiques et stratigraphiques, par Cocozza et al. (1974).

* Le cas de la **Série de Niccioleta** est plus ambigu ; elle ne se rattache à aucun groupe de manière parfaite. Est-ce dû à sa nature évaporitique ?

Toutefois, une **partie importante des échantillons** a une tendance nettement **grauwackeuse** (p. B, fig. 7 et 8) ; elle correspond au lithotype à albite - chlorite (cf. II.1.2.1, lithotype 2). Ces échantillons se corrélaient sans ambiguïté aux "**Filladi Inferiori**", même s'ils possèdent un rapport K/Al nettement plus élevé, ce qui singularise tous les échantillons de la mine (p. B, fig. 8). Cette anomalie est liée à l'adularisation hydrothermale très diffuse qui affecte l'encaissant de la minéralisation ; il ne s'agit pas d'un héritage potassique lié à l'environnement évaporitique et bien développé dans certaines séries (Jarousse, 1978 ; Moine et al., 1980).

Ces faciès, sodiques, se reconnaissent bien dans les roches des sondages de Niccioleta, particulièrement en aval de la zone minéralisée, et dans les parties profondes des sondages de Boccheggiano (Tab. II-X, anal. 4 à 6).

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

Ces résultats coïncident bien avec les données structurales qui indiquent (cf. II.5) que les micaschistes affleurants (permo-carbonifères) de Boccheggiano se situent vraisemblablement au dessus de la série évaporitique.

Par ses faciès grauwackeux très caractéristiques, la Série de Niccioleta se corrèle donc aux "Filladi Inferiori". Elle comporte également des métatuffites basiques très remaniées, possibles équivalents latéraux des méta-basaltes présents dans le Nord de la Toscane (p. B).

* D'autres échantillons de la mine de Niccioleta, qui correspondent au lithotype 1 à quartz - muscovite (II.1.2.1), se différencient des précédents par leur alcalinité **plus potassique que sodique** (p. B, fig. 8) qui reste nette malgré la superposition de l'adularisation. Ce lithotype, abondant dans la moitié supérieure de la série, est particulièrement bien représenté dans sa partie évaporitique.

Par ses caractères chimiques et pétrographiques, le lithotype à quartz - muscovite serait plutôt apparenté aux "Upper Phyllites" du groupe de Buti.

* S'il y avait simplement superposition des deux lithotypes ; la solution logique serait évidente.

Mais, dans la **moitié supérieure** de la série de Niccioleta, les deux lithotypes sont en fait **intimement interstratifiés**. Cette observation laisse la place à **deux possibilités**, si l'on admet la validité des corrélations :

- (1) soit la formation supérieure de la Série de Niccioleta correspond à un **terme de passage**, local, entre le groupe de Buti et celui des Filladi Inferiori, passage marqué par l'alternance de la nature des apports et des conditions de sédimentation, et

par des épisodes évaporitiques,

- (2) soit la partie supérieure correspond, comme la base, aux Filladi Inferiori, mais avec des **faciès particuliers liés au milieu évaporitique** et présentant - fortuitement ? - des convergences minéralogiques et chimiques avec certains faciès du groupe de Buti, sans être pour autant leur équivalent stratigraphique.

En résumé, la contribution de la géochimie pour préciser les corrélations stratigraphiques des séries schisteuses du Sud de la Toscane (Formation de Boccheggiano s.l.) permet de rattacher :

- (1) les séries affleurant à Boccheggiano et Serrabottini au **Permo-carbonifère**,
- (2) la série schisto-évaporitique de Niccioleta au **Groupe des Filladi Inferiori** (Ordovicien sup. - Silurien) ; sa partie supérieure, évaporitique, pouvant éventuellement constituer un **terme de passage local au Groupe de Buti** (Silurien - Dévonien inf.) dont les "Upper Phyllites" présentent aussi quelques tendances évaporitiques.

Notes de l'auteur :

* Des travaux récents, et non encore disponibles lors de la rédaction du présent mémoire, semblent fixer au Trias Inférieur l'âge des niveaux évaporitiques, sur des bases paléontologiques. Cet âge s'applique-t-il aux anhydrites associées aux micaschistes, ou seulement à celles situées, localement, à la base du Calcare Cavernoso ? La datation du Trias Inf. de la série schisto-évaporitique, si elle devait se confirmer, remettrait évidemment en cause nos résultats du § II.5.4.3.

Dans cette éventualité nous évoquerons trois conséquences essentielles :

- le C.C., discordant, serait charrié,
- la base de la série des micaschistes, grauwakeuse, resterait corrélable aux Filladi Inferiori,
- la nature grauwakeuse des micaschistes associés aux évaporites exprimerait que les sédiments détritiques du Trias Inf. devaient provenir localement de l'érosion d'affleurements de Filladi Inferiori.

* La note en question (Costantini, Gandin, Martini, Mem. Soc. Geol. It., 25 (1983), p.159-164) ne remet pas en cause nos résultats ; **tous les fossiles trouvés se situant au-dessus des micaschistes.**

Nos corrélations s'accordent par ailleurs bien avec le fait que, dans le Monde, le Silurien et le Dévonien présentent fréquemment des épisodes évaporitiques majeurs (Meyerhoff, 1970).

II.6 SEDIMENTATION ET BASSIN EVAPORITIQUE

En associant les observations de terrain et les données pétrographiques et chimiques, qui restituent la minéralogie des sédiments, il devient possible de reconstituer, dans ses grandes lignes, les conditions de sédimentation de la Série de Niccioleta.

Grâce aux connaissances acquises par l'étude des **bassins évaporitiques actuels et des accumulations fossiles**, on peut préciser la nature du bassin de sédimentation, modèle qui restera, de toute manière, très schématique et hypothétique, ne serait-ce que par l'impossibilité d'en vérifier la plupart des caractères sur le terrain.

II.6.1 CARACTERES PRINCIPAUX DES SEQUENCES SEDIMENTAIRES

* La série de Niccioleta résulte, à l'évidence, de **l'alternance dans le temps** de deux sédimentations aux conditions a priori assez incompatibles ; la première est **détritique**, la seconde **évaporitique**.

* Marine, mais d'alimentation continentale, très monotone, la **sédimentation détritique** a accumulé sur de grandes épaisseurs - au moins plusieurs centaines de mètres, peut-être plusieurs milliers - des sédiments grésio-pélitiques, où les **termes arénacés** dominent nettement. De faible maturité sédimentaire, en général, les matériaux qui composent ces sédiments proviennent de l'héritage détritique. Ils ne présentent aucune tendance évaporitique.

Dans le sommet de la série existent des faciès plus fins et plus matures (quartz + illites), plus ou moins nettement associés aux évaporites. Ces sédiments peuvent résulter de variations sporadiques de la nature des apports ; leur lien avec les évaporites, sans qu'ils présentent eux-mêmes des caractères évaporitiques, suggère également des modifications momentanées des conditions climatiques et sédimentologiques.

* La **sédimentation évaporitique** a déposé, dans une cuvette constituée par les sédiments gréso-argileux, des dolomies et de l'anhydrite sans aller, semble-t-il, jusqu'à la halite.

Cette sédimentation marque seulement les **phases tardives** du remplissage du bassin.

La succession des carbonates et des sulfates correspond à la séquence normale d'un dépôt par évaporation de l'eau de mer (Usiglio, 1849, in Busson, 1974), séquence pas toujours respectée dans les bassins naturels. Les carbonates précipitent très tôt, puis le gypse, lorsque la concentration atteint environ cinq fois sa valeur initiale, précède la halite, qui correspond à un facteur de concentration de dix, environ.

La **succession dolomie - anhydrite**, marquée par la position des lentilles de dolomie au mur de l'anhydrite, est clairement exprimée à Niccioleta ; elle atteste, en particulier, de la position normale de la série, et de l'absence de déformation majeure.

* Trois particularités importantes des évaporites de Niccioleta méritent d'être soulignées.

- (1) La **pureté** de chaque faciès : dolomie et anhydrite forment des lentilles très massives et, presque, monominérales ; la charge carbonatée des sulfates est faible et l'héritage détritique infime, si l'on excepte quelques faciès mixtes de bordure des lentilles, qui possèdent une extension limitée.

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

- (2) Le **passage**, en général très brutal, des faciès détritiques aux évaporites et vice-versa, n'empêche pas l'existence de transitions plus progressives.
- (3) La **puissance** des lentilles sulfatées ; elle atteint parfois 70 à 80 mètres et probablement plus. Même si l'on tient compte d'éventuelles sur-épaisseurs d'origine tectonique, des puissances supérieures à 50 mètres sont courantes. Sans être exceptionnelles dans les bassins évaporitiques, ce serait même peu pour de la halite, ces épaisseurs sont déjà importantes pour de l'anhydrite (l'évaporation simple de l'eau de mer produisant environ 100 fois plus de NaCl que de CaSO_4). Ces dépôts résultent donc d'épisodes évaporitiques d'importance majeure. Toutefois, on ne connaît pas l'extension latérale du bassin auquel ils se rapportent.

* Les **conditions climatiques et sédimentologiques** d'une sédimentation détritique puissante, sont évidemment très différentes, et même antagonistes, avec celles requises pour les dépôts évaporitiques.

La **première** relève d'un milieu **hydraulique actif** ; forte érosion d'une aire continentale au relief accusé, transport fluviatile intense, donc d'une alimentation pluviale importante.

La **seconde** suggère plutôt des **conditions inverses** : absence d'érosion et d'apport détritique sous un climat aride. Une aridité extrême n'est toutefois pas nécessaire lorsque le bassin possède une paléogéographie propice au piégeage des solutions (Bauer, 1974).

Il faudrait, en raisonnant par analogie avec les bassins évaporitiques connus, actuels ou anciens, définir le plus précisément possible un modèle sédimentation et de bassin qui prenne en compte les contraintes ci-dessus et associe la proximité continentale et l'influence marine.

II.6.2 SEDIMENTATION ET BASSINS EVAPORITQUES ; DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

* Sulfatées, massives et quasiment monominérales, les évaporites de Niccioleta se différencient totalement des évaporites continentales (Maglione, 1974) ; leur origine résulte assurément d'une alimentation **marine**.

* De nombreuses études détaillées de bassins évaporitiques actuels ou récents ont conduit à la définition de **modèles génétiques** parfois très élaborés (Busson, 1974 ; Perthuisot, 1980), mais qui sont souvent **difficilement transposables** pour expliquer la genèse des grandes concentrations évaporitiques fossiles (par exemple le Messinien de la Méditerranée - Rouchy, 1980 -, ou le Zechstein du Nord de l'Europe - Derumeaux, 1980 -, pour ne citer que des exemples européens). Cette transposition nécessite un changement d'échelle tel, tant sur le plan paléogéographique que climatique, qu'il est très difficile de l'imaginer en se servant de concepts actuels.

Au sujet des évaporites marines actuelles, Busson (1974) écrit :

"...en regard des énormes accumulations du passé n'apparaissent que des dépôts de **sebkha** côtières, peu épais, territorialement limités, terriblement labiles."

L'époque actuelle s'insère dans l'un des plus importants épisodes orogéniques de l'histoire de la Terre ; la topographie privilégie totalement la **sédimentation détritique**. Les évaporites anciennes sont fréquemment localisées dans un domaine **"intermédiaire"** entre la mer et le continent. Ce domaine est actuellement presque inexistant, pour des raisons orogéniques, mais aussi à cause d'une transgression brutale qui, depuis 18000 ans environ, a submergé les marges continentales (Fontes, 1974).

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

* En raison des conditions géomorphologiques actuelles, les sites actifs sont strictement **limités à des régions très arides**. Des dispositifs plus favorables s'accommoderaient d'une aridité moindre ; c'est le cas des marais salants artificiels.

On distingue **trois grands types** de sédimentation évaporitique actuelle ou sub-actuelle (Busson, 1974 et 1980 ; Perthuisot, 1980).

- (1) La sédimentation des **sebkhas cotières** ; sédimentation surtout constituée par des substitutions et imprégnations diagénétiques des formations tidales, carbonatées ou non, par des saumures interstitielles. Ces saumures résultent de la forte **évaporation capillaire** à la surface de la sebkha, qui entraîne une alimentation permanente de la nappe, par la mer (Shearman, 1966 ; Bertrand et Jelisejeff, 1974).

Dans les sebkhas, carbonates et sulfates ne se disposent pas en horizons successifs, mais sont, au contraire, intimement mélangés en raison de la cristallisation du sulfate dans la masse carbonatée. Ces dispositifs conduisent donc à des évaporites très hétérogènes.

A Niccioleta, l'absence de marques évaporitique dans les terrains grésopélitiques encaissant les sulfates est également en opposition avec ce modèle.

- (2) Les dépôts de **lagunes**, ou de bras de mer en communication restreinte avec la mer, sont liés à une **précipitation directe des évaporites** sous une faible tranche d'eau (marais salant naturel). Ce dispositif n'est productif, même dans des conditions très arides, que si l'alimentation est univoque et "bien dosée". La halite n'y apparaît que dans des conditions extrêmes de confinement. Il se forme alors des évaporites très pures.

Busson (1974) insiste sur la fragilité d'un tel dispositif et émet des doutes quant à la probabilité d'accumuler dans ces conditions de fortes épaisseurs de sédiments.

Ce modèle paraît d'autre part difficilement extensible à l'échelle de beaucoup de gisements anciens.

Enfin, un dispositif lagunaire semble difficile à adapter à l'alternance de fortes épaisseurs de sédiments détritiques sans jouer "adroitement" des effets de la subsidence et des variations climatiques.

- (3) Les **dépôts marins profonds** (Schmaltz, 1969), illustrés par la mer Morte (Neev et Emery, 1967), sont liés à des **corps d'eau stratifiés**, qui conduisent à des dépôts de halite sous d'épaisses tranches d'eau. L'anhydrite se dépose seulement dans les zones périphériques, peu profondes du dispositif (0 à 40 m dans le cas de la mer Morte). Les mécanismes sont encore mal élucidés ; ils ne semblent pas conduire à des évaporites très pure.

Aucun de ces modèles ne paraît vraiment satisfaisant pour concilier les contraintes imposées pour la série de Niccioleta.

II.6.3 MODELES RETENUS POUR LES EVAPORITES DE NICCIOLETA

L'extension de la série, et celle des faciès évaporitiques, ne sont pas connues ; les données sur le bassin sont plus que réduites. On sait seulement que les conditions climatiques et topographiques du Silurien et du Dévonien ont été propices aux évaporites.

Peu d'auteurs ont envisagé, et seulement de manière très succincte, les conditions de dépôt de la série schisto-évaporitique.

II.6.3.1 Modèles précédents

* **Passeri (1975)** étudie en fait les évaporites d'Italie centrale associées au Calcare Cavernoso. Il y associe, ce qui se comprend, les évaporites de la région de Massa Marittima, sans les étudier vraiment, et se contente de signaler leur association avec des schistes... triasiques.

L'auteur adopte un modèle mixte de type **sebkha** ou **lagune** suivant les cas ("**laguna - sebkha - bacino costiero**").

Ce modèle est évidemment très mal adapté au cas des évaporites associés aux micaschistes ; en fait, il ne leur est pas destiné.

* **Gianelli et Puxeddu (1979)** ne discutent pas vraiment le dépôt des évaporites et, sans prendre partie pour une origine "**superficielle**" ou "**profonde**", retiennent seulement qu'une **mer intracratonique, liée à un "rift"**, constitue un modèle réaliste.

Ils développent, par contre, une intéressante théorie sur la genèse des minéralisations à partir d'un **système géothermique sous-marin** comparable à celui existant actuellement dans la mer Rouge.

Ce modèle métallogénique, pour intéressant qu'il soit, est basé sur la juxtaposition d'un grand nombre d'hypothèses favorables, difficiles à vérifier et, de la même manière, à contester, sans argumenter sur des bases tout aussi hypothétiques compte-tenu des données disponibles.

Soulignons seulement que les sites "**Discovery deep**" et "**Atlantis II deep**", dans la mer Rouge, constituent des systèmes géothermiques et hydrothermaux qui fonctionnent dans un dispositif géologique très particulier, entre autre grâce à la proximité immédiate (souvent quelques mètres) de masses basaltiques "**chaudes**", à la fois moteur du dispositif et source des éléments métalliques (Hackett et Bishoff, 1973 ; Shanks et Bishoff, 1977).

Jusqu'à preuve du contraire un tel dispositif n'a pas d'équivalent à Niccioleta. Le modèle, qui implique une profondeur importante (2000 m dans la mer Rouge), permet difficilement d'intégrer l'alternance des dépôts évaporitiques et des manifestations géothermiques abyssales, avec la sédimentation détritique.

Or si une chose est ici évidente, primordiale et peu discutable, c'est bien l'intercalation des épisodes évaporitiques dans un contexte globalement détritique.

En outre, le modèle repose intégralement sur l'idée de l'origine syn-sédimentaire de la minéralisation. Dans le cas présent cette idée apparaît plus comme un simple postulat, que comme un fait rigoureusement démontré (p. D), même si elle correspond à des idées métallogéniques actuellement en vogue.

II.6.3.2 Modèle proposé

* Bien que les conditions actuelles soient globalement très orientées sur la sédimentation détritique, aucun site actuel de sédimentation évaporitique n'est représentatif d'une association avec des formations détritiques. Au contraire, les apports terrigènes y sont insignifiants.

* Pourtant une telle association est fréquente dans les **grandes séries fossiles**, mais aussi dans des bassins anciens d'extension plus limitée. Pour en expliquer la genèse, Busson (1980), devant la carence des cas existants, a proposé un modèle détaillé qui prend en compte les caractères propres à ces séries. Même s'il est entièrement théorique, ce modèle est élaboré à partir d'observations précises et de processus sédimentaires, pour la plupart, bien connus et peu discutables.

Relevant la position centrale occupée par les cuvettes évaporitiques dans des bassins fortement subsidents, où il s'accumule couramment plusieurs milliers de mètres de sédiments détritiques, Busson propose l'enchaînement suivant.

- (1) Le **comblement** progressif du bassin par des **apports détritiques**, à alimentation fluviale ; remplissage qui s'effectue par l'extension centripète des plateformes détritiques, aux dépens de la zone centrale du bassin, où elles isolent peu à peu une **cuvette profonde**. Cette cuvette, où la sédimentation

*** ROCHES ENCAISSANTES ***

directe - "en neige" - est négligeable, finira par disparaître, comblée par la coalescence des plateformes périphériques.

- (2) Si au cours de cette évolution, très lente, souvent étalée sur des millions d'années, il s'établit des **conditions favorables** au dépôt des évaporites, celles-ci rempliront la **cuvette centrale** très rapidement. Leur rythme de sédimentation peut être en effet jusqu'à 1000 fois plus élevé que celui des autres sédiments. Cette rapidité du phénomène favorise en plus la pureté des évaporites, en limitant les risques de pollution terrigène importante.

La reprise de la sédimentation détritique interrompt évidemment très brutalement le dépôt des évaporites et les fossilise.

L'aridité, plus ou moins intense, est l'un des facteurs favorables, et même nécessaires, au dépôt des évaporites ; dans le Monde, de nombreux bassins évaporitiques d'âges silurien et dévonien, attestent de l'importance du développement des climats arides à ces époques (Meyerhoff, 1970).

La paléogéographie des bassins est aussi un facteur prédominant ; un dispositif qui favorise l'isolement et le confinement du bassin amplifie considérablement l'effet climatique, et l'inverse l'annule.

Dans le modèle proposé, la halite occuperait le centre de la cuvette, les sulfates et les carbonates se disposant à sa périphérie, en auréoles concentriques.

* Ce modèle est-il bien adapté à la série de Niccioleta ? Il prend en compte, avant tout, les caractères les plus importants, et les moins contestables, de la série :

(1) **l'alternance** des phases détritiques et évaporitiques,

(2) **la pureté**, et l'individualité des évaporites,

(3) la brutalité des changements de sédimentation.

Faute de données à l'échelle du bassin, il n'est pas possible de vérifier toutes les caractéristiques du modèle ni, surtout, d'établir des comparaisons avec les bassins qui en sont à l'origine.

Comme ce modèle est basé sur des mécanismes sédimentaires, pour la plupart bien connus et peu discutables quant à leurs conditions et leurs conséquences, il n'exige pas la mise en oeuvre de processus exceptionnels. Le modèle règle surtout le déroulement et l'organisation, dans l'espace et dans le temps, de ces mécanismes suivant une succession logique ; ensuite, il postule seulement que chacun d'eux soit poussé jusqu'à ses limites.

Dans ces conditions, il nous paraît peu probable que la mise en place de la série s'éloigne beaucoup du schéma proposé.

* Un aspect complémentaire, mais plus hypothétique, de ce schéma a été fourni par Gianelli et Puxeddu (1979) ; un **"rift" intracratonique**, ou au moins un graben, constitue effectivement une structure favorable à l'isolement d'un diverticule marin, et à son confinement (Bauer, 1974). Une telle structure explique bien certains aspects de la série :

- sa grande puissance, liée à une forte subsidence,
- son extension territorialement limitée, encore que cette limitation soit peut-être plus apparente que réelle,

et elle s'accorde bien avec la présence, au centre de la dépression, de traces d'un volcanisme basique distal.

Soulignons, pour terminer, que des structures en horst et graben ont fonctionné, plus tard, en Toscane, par exemple au permien et au trias (Gasperi et Gelmini, 1975), et au tertiaire (Lazzarotto, 1967), lors du cycle alpin ; il pourrait s'agir de rejeux récents de structures anciennes du socle cristallin. Il est à craindre que ces hypothèses ne puissent être vérifiées avant longtemps.

Chapitre III

LE GISEMENT

Chapitre III

DESCRIPTION DU GISEMENT

L'historique de l'exploitation de Niccioleta a déjà fourni le cadre géologique du gisement :

- * le **Calcare Cavernoso** en surface,
- * la **série schisto-évaporitique** en profondeur,
- * la **minéralisation**, en trois parties, de haut en bas :
 - le chapeau de fer,
 - les amas de pyrite au contact entre les micaschistes et le C.C.,
 - les amas de pyrite, associés aux évaporites, et à des skarns, dans les micaschistes.

Ce chapitre précisera la **structure du gisement** et la disposition des ensembles ci-dessus ; rappelons que seules les minéralisations encaissées dans les micaschistes, exploitées actuellement, sont observables.

III.1 LES CONNAISSANCES ACTUELLES DE LA STRUCTURE DE NICCIOLETA

* Du fait de l'absence totale d'affleurements, peu de travaux géologiques ont été publiés concernant la structure d'ensemble du gisement. L'acquisition de nouvelles connaissances à cette échelle est subordonnée aux campagnes de sondages et travaux miniers de recherche que SOLMINE effectue lorsque les réserves diminuent.

La dernière campagne de recherches étant déjà ancienne (1960 - 1965), et les réserves suffisantes, les données et connaissances ont peu évolué depuis une dizaine d'années. Les efforts de prospection de

la SOLMINE ont été concentrés durant cette époque sur le développement du nouveau gisement de Campiano près de Boccheggiano (Vighi, 1971), dont l'exploitation a commencé en 1982.

* A la suite de nouveaux sondages, Quattrociochi (1954) annonçait la présence d'amas de pyrite au **contact du C.C. et des micaschistes** à Niccioleta. Vighi (1966) présentait les lentilles d'anhydrite et dolomie, interstratifiées dans les micaschistes, que quelques sondages venaient de traverser à Niccioleta, Boccheggiano et Fenicce Capanne. D'autres sondages ont permis à Arisi-Rota et Vighi (1971) de donner un image plus complète des gites de pyrite de la Toscane méridionale.

Depuis lors, les connaissances sur Niccioleta ont peu évolué ; toutefois, l'extension des travaux miniers profonds ainsi que leur relevé détaillé, commencé par B. Burtet-Fabris, ont apporté des précisions sur les relations entre les micaschistes et le C.C., en plus des données sur la géologie des minéralisations que nous allons présenter.

III.2 STRUCTURE D'ENSEMBLE

* La figure III-1 montre la **puissance du C.C.**, variable suivant le niveau d'érosion (coupes 0, 25, 40 & 42) et l'antiforme, d'axe NNO-SSE, accidentée par de petites failles normales d'orientation voisine (coupes -30, -11, 0, 25, 46, 49 & 53). La puissance et l'extension des lentilles d'évaporites sont bien visibles, ainsi que la position des diverses minéralisations. Seuls les skarns dont la continuité latérale à cette échelle est difficile à représenter, n'y figurent pas. Les coupes 0 à 72 sont orientées O-E ; les coupes -1 à -32 sont 103° Ouest.

La coupe 0, montre la position superficielle d'un lambeau de la série Toscane supérieure (Lias et Argille Scagliose), et celle du chapeau de fer, à l'Ouest.

*** CHAPITRE III ***

Les coupes 25, 46, 49 et 53 présentent divers aspects de la structure des **amas minéralisés** au contact entre le C.C. et les mica-schistes ; subconcordants sur (25), ils sont nettement **sécants** (N-S également) sur les coupes 46, 49 et 53.

Des travaux anciens (jusqu'au 19^{ème} siècle) apparaissent sur les coupes 40 et 42 ; ils portaient sur des minéralisations de blende et galène, plus ou moins filoniennes (?) et d'importance réduite, encaissées dans le Calcare Cavernoso.

On notera la **simplicité structurale** relative des minéralisations de la partie Sud du gisement (coupes -30, -11 et 0) et la discontinuité plus marquée de celles de la partie Nord (coupes 40 à 53). La partie médiane du gisement, dont l'exploitation est achevée, était minéralisée de manière plus discontinue suivant une étroite bande N-S. Sa structure était plus complexe ; ceci apparaît peu sur la coupe 25. La coupe -30 traverse l'une des plus belles minéralisations de la mine.

* La coupe +72 (fig. III-2) est située 600 mètres environ au Nord du chantier le plus septentrional. Elle passe par les sondages de recherche S-86 et S-87 ; le sondage S-82 situé encore 200 m plus au Nord a été projeté sur le plan de la coupe. La position de la mine est figurée, en projection, par son niveau principal (N-175) et par le niveau N-252 dont un traçage atteint le sondage S-87.

Une corrélation entre les sondages serait peu fiable ; constatons que l'on retrouve les mêmes unités qu'au Sud, que les lentilles d'anhydrite sont puissantes et qu'il y a des **passages minéralisés** laissant de bons espoirs pour l'extension future de la mine.

La présence de **skarns** (leur nature n'est pas précisée, sans doute des épidotites) dans S-82 et S-86, est également de bonne augure pour les minéralisations.

Cette coupe (+72) est située à environ 1000 m au Sud de l'ancien gisement de Ritorto, exploité de 1927 à 1961 (Olivero, 1963 ;

Arisi-Rota et Vighi, 1971). Il n'est pas utopique d'espérer une **continuité** entre les deux gisements dont certains aspects structuraux sont identiques, en particulier les relations entre le C.C. et les mica-schistes. Cette continuité reste toutefois à démontrer, par sondage.

* La figure III-3 donne la coupe simplifiée N-S du gisement de Niccioleta, avec le prolongement au Nord jusqu'à Ritorto. Y sont indiqués le Pozzo Mezzena et la galerie d'exhaure du niveau N-175, le sondage S-284 qui, du N-104, reconnaît l'aval du gisement, le sondage S-82 au Nord et les positions des coupes E-0 de la figure III-2.

On notera la continuité structurale du gisement suivant cette orientation ; sub-horizontal dans sa partie Nord, il présente un plongement Sud accentué dans sa partie Sud, où les chantiers atteignent actuellement le niveau N-0 (niveau de la mer).

Peu de sondages explorent l'aval du niveau 100 ; ils indiquent que les lentilles d'évaporites, et les amas minéralisés, sont localisés dans les **300 m supérieurs** de la série schisteuse.

III.3 TRAVAUX MINIERS ACTUELS, METHODE D'EXPLOITATION, CONDITIONS D'OBSERVATIONS, QUELQUES DONNEES ECONOMIQUES

* Etendus sur environ 3 kilomètres du Nord au Sud et environ 600 m d'Est en Ouest, (sans compter la galerie d'exhaure), les travaux de la mine actuelle sont desservis par 8 puits principaux ; la position de certains d'entre eux est indiquée sur la figure I-3. Seuls **trois puits**, proches de la cité minière de Niccioleta, sont en activité ; l'un sert à l'extraction (Pozzo Rostan), un autre au transport du matériel (Pozzo Montomoli), le troisième à celui du personnel (Pozzo Mezzena), les cinq autres puits sont utilisés pour l'aération et la sécurité (Pozzi Tosi, Serpieri, Corvo, Ouest, Fontegrilli).

Un réseau de galeries très dense et très long (probablement plus de 100 km) s'étage entre les niveaux N-104 et N-259 au Nord, et entre N-(-27) et N-175 au Sud, où le gisement s'approfondit. Les anciens travaux sont au-dessus ; entre N-300 et la surface (\approx N-500).

* Dans les zones minéralisées, le réseau de galeries superposées forme un entrelacs très complexe dont la description ne s'impose pas. Soulignons seulement que les galeries "en direction" reliant les zones exploitées sont en général tracées en suivant les **contacts schistes - évaporites**, métallotectes de première importance. En conséquence ces contacts, surtout s'ils sont stériles, sont bien observables et le restent après l'exploitation des amas. En l'absence de gros problèmes de tenue de terrains, les sections boisées sont très rares.

La possibilité d'observation des corps minéralisés varie beaucoup en fonction du stade d'avancement de leur exploitation. Les surfaces de pyrite massive se salissent plus rapidement que celles de schistes ou d'anhydrite, en raison de la tension superficielle entre le sulfure et l'eau.

* La méthode d'exploitation, qui conditionne les observations, mérite d'être brièvement décrite. Elle est évidemment adaptée suivant la forme et l'attitude de chaque amas, mais le schéma général reste le même.

On peut distinguer deux phases principales :

1/ Le **traçage prograde** de l'amas comme pour la méthode des chambres à piliers (on le voit sur la figure III-5). Si l'amas est puissant, les mineurs tracent plusieurs **niveaux superposés**, à environ 10 m, en veillant à faire bien coïncider les piliers d'un étage à l'autre. Cette phase, qui permet d'extraire 40% du minerai récupérable, est le stade privilégié pour l'observation de la minéralisation et de ses rapports avec l'encaissant. La pyrite étant très massive,

les zones d'observation intéressantes sont la plupart du temps localisées sur des sites d'extension limitée en bordure des chantiers.

2/ La phase **rétrograde** débute quand tout l'amas a été reconnu et tracé. En commençant par le haut et en reculant vers le bas, les mineurs effectuent successivement le dégraissage des piliers et des couronnes, puis l'abattage de certains piliers, et le foudroyage des couronnes. Le minerai de foudroyage est récupéré à l'aide de chargeurs télécommandés depuis les parties du chantier encore sûres. 60% du minerai récupérable est ainsi extrait. A ce stade les observations géologiques deviennent bien évidemment impossibles.

Cette méthode d'exploitation apparaît bien adaptée au gisement de Niccioleta, où dans la plupart des cas la tenue des terrains du toit est suffisante pour permettre de récupérer une forte proportion du minerai au moindre coût.

On comprend aisément pourquoi, bien que le gisement soit vaste, une faible partie seulement en soit accessible. Au cours de nos campagnes de terrain, de 1979 à 1982, seuls les chantiers Nord et Sud, et certaines galeries de service ont pu être étudiés.

Après roulage au N-103, le minerai, de la pyrite massive et pure, est concassé puis transporté par convoyeur à bande jusqu'au Pozzo Rostan, où se fait l'extraction.

Une **noria de camions** (2500 t/jour) achemine ensuite le minerai par la route (30 km) jusqu'à l'usine de traitement de la Montedison de Scarlino, au fond du golfe de Follonica, qui traite aussi les pyrites de Gavorrano, tout proche, et de Campiano, plus éloigné encore que Niccioleta.

L'usine de Scarlino fabrique de l'**acide sulfurique et des pellets de Fe**. Ceux-ci sont traités aux aciéries voisines de Piombino, où est également rassemblé le minerai des gisements de l'île d'Elbe.

La transformation de la pyrite, très exothermique, permet de faire fonctionner une usine de traitement de minerai de titane qui est

accollée à l'usine de la SOLMINE. Le minerai de titane est importé par bateau directement à l'usine, les "boues rouges" sont rejetées en mer (,... en direction de la Corse).

La taille des gisements, la qualité de la pyrite, la proximité de la mer (permettant l'approvisionnement en titane), celle des aciéries de Piombino et la situation socio-économique italienne permettent d'exploiter la pyrite dans des **conditions économiques acceptables** malgré un transport du minerai spectaculaire, mais coûteux. Le tableau III-I, très incomplet, tiré de Halbani (1976) donne une idée de l'évolution des productions des mines de pyrite de la Toscane, sans préciser lesquelles ; on notera que la production est notablement ralentie depuis de nombreuses années.

III.4 LE CHANTIER NORD

Ce chantier constitue la terminaison actuelle de la zone exploitée, vers le Nord. Il est desservi par une longue galerie (1800 m depuis le Pozzo Mezzena), au niveau 175, qui suit approximativement le contact, assez tectonisé dans la zone médiane du gîte, entre une puissante lentille d'anhydrite et les micaschistes. Sur son parcours, cette galerie dessert plusieurs chantiers d'exploitation d'amas aujourd'hui épuisés. L'amas Nord, qui va être décrit en détail, est probablement le plus important de la moitié Nord de la mine.

La **structure d'ensemble** du chantier Nord est déjà observable sur les coupes 40, 42, 44, 46 et 53 de la figure III-1. Aux environs du N-175, la pyrite forme un **amas lenticulaire** situé au toit d'une puissante lentille d'anhydrite, au contact des micaschistes. Cet amas, orienté N-S possède un pendage régulier vers l'Est d'environ 15° ; il a été tracé aux niveaux N-159, N-169, N-175, N-186, N-197 et N-207. La coupe 3025, de la figure III-5, permet de situer ces traçages.

Avant de préciser la structure de l'amas Nord, il paraît judicieux de situer les grands ensembles lithologiques sans en détailler

la pétrographie ; les relations entre les différentes roches seront étudiées au chapitre IV.

III.4.1 LES TYPES LITHOLOGIQUES

Les skarns étant très peu développés dans le chantier Nord, et la dolomie mal exposée (quelques m² d'affleurements), la lithologie de cet amas est simple. Tous les faciès y sont très massifs et les contacts nets. On y connaît :

- * les micaschistes,
- * l'anhydrite,
- * la pyrite.

Les skarns à grenat sont bien observables car ils forment de petits amas dans l'anhydrite. Les skarns à pyroxène, dont la rareté est la conséquence probable du faible développement de la dolomie, sont très localisés. Les skarns à épidote, probablement peu importants, s'observent mal dans ce secteur où les travaux miniers évitent les micaschistes ; on les voit beaucoup mieux dans les galeries d'accès.

Contrairement au chantier Sud, la magnétite est rare dans le Nord de la mine. Elle est présente sporadiquement (1) sous forme d'un étroit liseré dans la pyrite, au contact, avec l'anhydrite, (2) dans une roche massive de couleur vert-noir (que nous notons RVN) où elle est associée à l'amphibole et à la calcite. Cette roche n'apparaît qu'en trois ou quatre points du chantier Nord qu'il serait hasardeux de relier entre eux. Elle semble passer latéralement à la pyroxénite et correspondre à un ancien niveau de dolomie.

III.4.2 REPRESENTATION EN PLAN

La représentation plane des amas lenticulaires sub-horizontaux constitue le document de travail sur le terrain, mais est peu parlante.

*** CHAPITRE III ***

A titre d'exemple, la figure III-4 donne les relevés géologiques, simplifiés, effectués au N-175, le niveau le plus étendu du chantier Nord. Ces relevés sont une représentation de la couronne des galeries en projection horizontales, complétée parfois par celle des parements en projection sur les piliers, puis rabattue sur le plan.

Le plan du N-175 (figure III-4) montre (1) l'extension de l'amas de pyrite et ses limites à ce niveau, (2) les chambres à piliers correspondant à la première phase de l'exploitation. Les micaschistes du mur sont à l'Ouest, ceux du toit à l'Est, l'anhydrite au mur au Sud. Les échantillons récoltés à ce niveau sont situés.

En plan on apprécie mal la structure du corps minéralisé, mais on constate la discordance qui existe entre son mur orienté NNO-SSE et son toit d'orientation NO-SE. La structure apparaît mieux sur les coupes réalisées à partir des plans des différents niveaux.

III.4.3 COUPES SERIEES DU CHANTIER NORD

Compte-tenu du pendage vers l'Est, les coupes E-O (2925 à 3100), espacées de 25 mètres (figure III-5), sont celles qui présentent le mieux la structure de l'amas de pyrite et ses rapports avec l'encaissant. Les coupes N-S (-925 à -1050 ; figure III-6) montrent par contre bien la liaison des skarns avec les fractures.

Les coupes suffisent pour illustrer la structure de l'amas Nord. Nous en soulignerons seulement quelques aspects :

- L'essentiel de la minéralisation est situé au toit de l'anhydrite.

- A l'Ouest, l'amas de pyrite se pince entre les micaschistes, probablement en liaison avec une faille normale d'orientation NNO-SSE. Cette faille est mal visible, bien qu'il y ait quelques structures bréchiques (non représentées), car elle est antérieure à syn-minéralisation. De petites fractures satellites découpent le toit de l'amas (coupes 2975 à 3100).

- Le caractère **stratoïde** de l'amas est relatif si on le considère à l'échelle de la lentille d'anhydrite, et à l'Est de la coupe 2925 on peut voir des minéralisations très redressées vraisemblablement filoniennes, sécantes sur la stratification et la schistosité.

- Les coupes **N-S** montrent une structure plus régulière limitée à l'Ouest par des failles soulignées par les skarns. La relation entre les skarns et les fractures est très nette dans ce chantier, parce que les skarns y sont peu abondants.

- Le **chantier Nord** présente en outre, assez régulièrement, une minéralisation, sans intérêt économique, à **blende + pyrite ± galène ± chalcoppyrite ± tennantite** ("solfuri misti") dans une gangue de calcite et quartz. Elle est localisée au toit de l'amas de pyrite massive, au contact des micaschistes, où elle se prolonge souvent sous forme filonienne. Ces filons irréguliers, puissants de quelques décimètres au maximum, sont pour la plupart d'orientation apenninique. On retrouve cette minéralisation en ciment des brèches au mur (Ouest) de la lentille d'anhydrite au niveau N-169.

III.5 LA ZONE MEDIANE DE LA MINE

L'exploitation des amas de pyrite de la zone centrale du gisement est achevée depuis plusieurs années ; on n'en possède pas de relevé détaillé. Les plans des exploitations, et les observations effectuées dans les galeries encore accessibles supposent une structure assez discontinue et complexe.

Les lentilles d'anhydrite et les amas de pyrite y étaient nombreux et petits, peu **réguliers et découpés** par des failles. Tout se passe comme si un faisceau de fractures NNO-SSE fractionnait la minéralisation ; ces fractures peuvent correspondre à celles qui, en surface, sont jalonnées par le chapeau de fer.

Ces failles sont mal visibles au fond car elles ont donné lieu à un très **intense skarnification**. Sur leur passage l'épidotisation des micaschistes atteint parfois 10 à 20 m de puissance alors qu'elle dépasse rarement 1 à 2 m dans les zones tranquilles. La structure des micaschistes, toujours conservée en filigrane dans les épidotites massives, est très bouleversée dans les zones où l'épidotite est puissante.

L'épidotite étant très peu fracturée, il est clair que ces failles sont **anté- à syn-métasomatiques** ; ce sont vraisemblablement elles qui ont drainé les fluides hydrothermaux.

III.6 LE CHANTIER SUD

Plus récent chantier de la mine - c'est sûrement la minéralisation la plus riche -, l'amas Sud marque le prolongement du gisement vers le SSE. Ses limites dans cette direction sont encore imprécises.

Cette zone est marquée par une grande **régularité stratigraphique et structurale**. Elle comporte deux importantes lentilles d'anhydrite superposées, puissantes de 20 à 40 m, séparées par un intercalaire schisteux de 20 à 50 m environ (figure III-1 ; coupes -11 et -30).

A l'inverse du chantier Nord, la minéralisation est surtout au **mur** de l'anhydrite.

Les minéralisations en cours d'exploitation sont celles de la **lentille inférieure**. En raison du plongement vers le SE de l'ensemble de la structure (figure III-3), le gisement est, dans cette zone, nettement plus profond qu'au Nord ; l'amas Sud a été tracé aux niveaux N-103, N-94, N-85, N-76, N-67 et localement jusqu'à N-(-27).

III.6.1 LES TYPES LITHOLOGIQUES

* Les micaschistes, épidotisés ou non, sont peu visibles, sauf dans les traçages traversant l'intercalaire schisteux.

*** GITOLOGIE ***

* L'**anhydrite** est très massive et souvent riche en dolomie en petits amas nodulaires.

* La **pyrite** très massive, est mêlée par endroits à une proportion importante (20 - 30 % ?) de **magnétite**.

* La **dolomie** massive est rarement visible, bien que les galeries d'accès aux niveaux profonds en traversent des amas puissants de plusieurs mètres associés à l'anhydrite.

* Les **skarns** sont bien développés, très massifs, et paradoxalement difficiles à étudier car leurs contacts avec leur encaissant sont difficilement observables.

- L'**épidotite**, peu abondante dans les chantiers, est surtout visible dans les micaschistes intercalaires.

- La **grenatite** forme localement des amas volumineux et très massifs, associés à l'anhydrite, et de géométrie mal définie.

- La **pyroxénite** constitue, au mur de la pyrite, un amas **stratoïde** puissant et régulier.

III.6.2 STRUCTURE EN COUPE

La coupe E-0 (plus exactement 78°E ; figure III-7) donne une représentation précise des amas pyriteux de la zone Sud.

* On y voit les deux **lentilles d'anhydrite** et les micaschistes intercalaires, la pyrite en amas relativement réguliers au mur de l'anhydrite, et la pyroxénite au mur de la pyrite. La limite pyroxénite - épidotite est tracée approximativement. Elle est connue seulement dans trois sondages. La

*** CHAPITRE III ***

grenatite, associée à l'anhydrite, n'est pas représentée, son extension spatiale n'étant pas connue.

Il y a également des épidotites au toit de l'anhydrite, mais elles sont beaucoup moins abondantes et moins massives qu'au mur.

Si la pyrite apparaît stratoïde dans l'ensemble, comme la pyroxénite et l'épidotite d'ailleurs, on ne trouve jamais d'alternances fines pyrite - anhydrite ou pyrite - schistes semblables aux interstratifications anhydrite - schistes.

* Les coupes montrent également le pendage SE des amas de la zone Sud.

Les relevés en plan (non présentés), suggèrent la présence de fractures très plates ($< 30^\circ$) disloquant le toit de la minéralisation; cette fracturation serait anté- à syn-métasomatique.

L'analyse structurale n'a pas été effectuée. La zone Sud est plissée ; la zone Nord probablement aussi. Les plis, tardifs, sont seulement des **ondulations** d'une amplitude de 5 à 10 m environ et de longueur d'onde hectométrique. Un de ces pli observé dans la galerie appelée "galerie des gaz" a un axe orienté N- 150° E et plongeant de 10° vers le Sud (figure III-8). Cet axe concorde avec celui des plis en kinks mesurés sur S_2 , et la répartition des points sur les deux flancs du pli montre qu'il a lui aussi un style en kink. Les **crénulations** mesurées sur S_2 peuvent correspondre aux axes des plis syn-schisteux de cette phase, mais ce n'est pas prouvé.

La structure de la minéralisation n'est pas notablement perturbée. Vers l'amont (Nord), elle devient moins continue et se raccorde à celle de la zone centrale de la mine. Vers l'aval (SSE), l'amas se poursuit jusque vers N-(-27), et probablement plus bas.

III.7 CONCLUSION

* Les **contacts anhydrite - micaschistes** apparaissent **comme des métallotectes de première importance** pour les minéralisations profondes de Niccioleta. La présence des lentilles d'anhydrite est donc le principal guide de prospection, surtout dans les zones peu tectonisées.

* Le **caractère stratoïde** de la minéralisation n'est pas strict si l'on considère l'ensemble des minéralisations profondes et il existe aussi pour certains skarns. L'importance des minéralisations secondaires est évidente. La présence d'éventuelles minéralisations syngénétiques n'est pas évidente à cette échelle, pas plus que sur le plan pétrologique et géochimique.

* La **dolomie** n'apparaît pas sur les documents présentés ; on la connaît très ponctuellement dans le chantier Sud, sous la pyrite (position de la pyroxénite). En deux points seulement on a pu observer le développement des pyroxènes dans le carbonate. Il est donc pleinement justifié d'admettre qu'un puissant (plusieurs mètres au moins) niveau de dolomie existait là, **au mur** de l'anhydrite, entre le sulfate et les micaschistes.

* Dans toute la mine, il est incontestable que les **skarns**, surtout les épidotites, sont plus développés au mur qu'au toit des lentilles d'anhydrite, ce que nous interprétons comme la conséquence de la **circulation "per ascensum"** des fluides métasomatiques jusqu'aux lentilles d'anhydrite formant **barrages**. Les secteurs d'épidotisation massive correspondent, on l'a vu, à des **zones tectonisées** des micaschistes, structures ayant drainé les fluides.

* Après leur mise en place, la minéralisation et les skarns n'ont pas été intensément tectonisés ; ils sont donc d'âge **tardi-apenninique**.

* Niccioleta, comme les autres gisements toscans apparaît lié à un horst, d'une structure en horst et graben NNO-SSE. Tous se situent à des points hauts du socle cristallin et sont plus ou moins liés à des fractures. Ceci est particulièrement clair dans le cas des gisements associés à des structures affleurantes : Boccheggiano, Ritorto et Gavorrano, par exemple.

Remarque : Dans le cas de Niccioleta, la présence de fractures NNO-SSE, satellites des grandes failles du horst, se décèle assez aisément à petite échelle :

- fracture correspondant au chapeau de fer (fig. I-3),
- fractures qui décalent le contact entre les mica-schistes et le Calcare Cavernoso (fig. III-1, coupes 49 et 53),
- fractures minéralisées dans la série schisto-évaporitique (fig. III-5, coupe 2925),
- limites probablement tectoniques de certaines minéralisations de la zone médiane de la mine (chantiers inaccessibles).

A l'échelle des galeries, leur reconnaissance est difficile :

- anté- à syn-métasomatiques, les fractures des mica-schistes (seul substrat dont les structures anciennes se distinguent au microscope, et quelquefois macroscopiquement) sont noyées dans l'épidotite, il faut donc repérer les épidotites dérivant de schistes tectonisés,
- par ailleurs, l'infrastructure minière, développée en direction NNO-SSE, parallèlement à ces structures tectoniques, les met mal en valeur,
- enfin, les parties les plus tectonisées du gisement semblent localisées dans sa partie médiane, aujourd'hui épuisée et non accessible.

* **Aucune roche magmatique** n'est connue dans le gisement de Niccioleta, ni dans son environnement ; elles sont pourtant fréquentes dans la région (cf. Barberi et al., 1971) :

- plutons granitiques de Gavorrano (gisement de pyrite), et de Castel di Pietra (pluton connu par sondages), 18 km au Sud de Niccioleta (Marinelli, 1962 ; Arisi-Rota et Vighi, 1974 ; Dallegno et al., 1979),
- pluton granitique de Campiglia Marittima, filons subvolcaniques et coulées volcaniques acides des monts du Campigliese, 28 à 30 kms à l'Ouest de la mine (Goswami, 1962 ; Barberi et al., 1971),
- coulées et pyroclastites acides des environs de Roccatedereghi et Roccastrada, 14 à 20 kms au Sud-Est de Niccioleta (Giannini et al., 1971),
- filon de roche intrusive de la mine de Boccheggiano, 8 kms à l'Est de Niccioleta (Mazzuoli, 1967).

Ces roches, d'âges plio-quadernaires, attestent de l'importance et de l'extension des phénomènes magmatiques et thermiques dans le Sud de la Toscane à cette époque, postérieurement à la tectonique apenninique (Miocène moyen).

Chapitre IV

LES MINERALISATIONS ET LES SKARNS

Chapitre IV

LES MINÉRALISATIONS ET LES SKARNS

* La description du gisement de Niccioleta (chap. III) a montré l'existence originelle de **trois minéralisations** à base de pyrite, ou de ses dérivés d'oxydation. Le chapeau de fer et les amas de pyrite situés au contact entre les micaschistes et le Calcare Cavernoso, aujourd'hui épuisés, ne seront pas étudiés ; il n'en reste pratiquement plus rien.

Aux **amas de pyrite** connexes des lentilles d'anhydrite, sont associés de puissants amas de skarns formés aux dépens des diverses roches de la série schisto-évaporitique.

Ce chapitre, conçu comme un additif à la publication D, complètera les données pétrologiques et géochimiques qui y ont été présentées et précisera l'**implantation des skarns** sur leurs substrats.

* Un des caractères les plus remarquables du gisement est la nature massive de la plupart des roches, et le faible volume des faciès mixtes. Dans le cas des amas de pyrite, c'est d'ailleurs une condition impérative de leur exploitabilité.

Une conséquence pratique en est la très bonne vision que l'on obtient des minéralisations en pyrite et de leur géométrie, grâce au traçage tridimensionnel des amas (fig. III-1 à III-7).

Conséquence inverse, les formes et la constitution des gros amas de skarns sont mal connues dans l'ensemble. Les travaux miniers les évitent le plus possible, d'autant que l'anhydrite est de foration plus facile. En outre, les géologues qui ont suivi le développement des travaux miniers et les sondages, ont toujours négligé de faire la distinction, pourtant simple, entre les différents **skarns à épidote**, à

*** MINÉRALISATIONS ET SKARNS ***

pyroxène ou à grenat. Dans les zones riches en skarns cette absence de détails a abouti à des relevés géologiques inutilisables lorsqu'il s'agit d'y effectuer des coupes précises.

En revanche, lorsque les skarns sont peu développés, leurs relations avec les substrats s'observent aisément.

* Sans intérêt économique à Niccioleta, les "**solfuri misti**" constituent une minéralisation tardive bien individualisée vis à vis des masses de pyrite.

Au 19^{ème} siècle, les "**solfuri misti**" ont été exploités à Niccioleta, dans la partie supérieure du gisement, dans le Calcare Cavernoso (fig. III-1, coupe 42). Il s'agissait vraisemblablement de minéralisations **plus ou moins filonien-**
nes, avec des amas de substitution associés.

D'importants **filons** de cette minéralisation ont été exploités aussi à Boccheggiano (Arisi-Rota et Vighi, 1971) et à Valle del Temperino (Campiglia Marittima), en association avec des skarns complexes (Goswami, 1962 ; Gregorio et al., 1977 et 1980 ; Conticini et al., 1980). D'autres le sont encore à Fenicce Capanne (Burtet-Fabris et Omenetto, 1971 et 1973).

Malgré leur extension très limitée à Niccioleta, les "**solfuri misti**" sont donc une minéralisation très importante des Monts Métallifères, où il en existe de très nombreux indices ayant fait, ou non, l'objet de travaux miniers (Vighi, 1971 ; Arisi-Rota et Vighi, 1971). Leurs gisements, souvent indépendants de ceux de pyrite, sont clairement associés aux **fracturations tardi-apenniniques**.

* Remarque : dans les paragenèses, l'ordre des minéraux correspond grosso-modo à leur abondance relative. () et (()) signalent les minéraux accessoires et très accessoires, [] et [[]] ceux dont la participation à la paragenèse est incertaine.

IV.1 LES MINERALISATIONS

IV.1.1 LA PYRITE ET LES MINERAUX ASSOCIES

Les figures III-4 à III-6 donnent une représentation précise du mode de gisement de l'amas du chantier Nord qui se situe, essentiellement, au toit de l'anhydrite. La figure III-7 présente celui du chantier Sud où les amas de pyrite sont au mur de deux lentilles d'anhydrite superposées et séparées par un niveau de micaschistes intercalaires de plusieurs dizaines de mètres de puissance.

IV.1.1.1 Pétrologie du minerai du chantier Nord

* Globalement la pétrologie est très simple, puisque la **pyrite**, souvent en cristaux de plusieurs millimètres à plusieurs centimètres, y est massive et pure, et localement géodique (Cristaux cubiques, triglyphes, pouvant atteindre 10-15 centimètres d'arête).

* Les **contacts** avec les micaschistes du toit sont nets et, en général, réguliers et concordants avec le plan S_{012} . Quelques filons de pyrite massive (puissants de 10 à 60 cm) recoupent les micaschistes perpendiculairement à la schistosité et se raccordent au minerai massif, sans discontinuité.

Les contacts avec l'anhydrite, réguliers dans leur ensemble (fig. IV-1), sont en fait contournés dans le détail et souvent soulignés par une **frange** de quelques décimètres présentant une association à pyrite + magnétite (ex-hématite) \pm [calcite].

Anhydrite et pyrite massives sont souvent bord à bord ; parfois il y a un mélange cristallin du sulfure et du sulfate. Ce mélange est très poreux, quelquefois pulvérulent. L'extension de ce faciès est mal connue, et probablement sous-estimée, puisque les travaux miniers n'y pénètrent pas. Quelques observations microscopiques suggèrent qu'il y a germination du sulfure entre les cristaux de sulfate, sans que cela puisse être démontré.

*** MINÉRALISATIONS ET SKARNS ***

* Au **toit de l'amas**, au contact des micaschistes, sur quelques centimètres à un mètre de puissance, existe fréquemment une association de **pyrite et de calcite spathique** synchrone (trois analyses de cette calcite sont présentées dans le tableau V-XVIII, anal. 1, 2, 3).

* De très fines veinules de quartz et/où de gypse recoupent parfois la pyrite fracturée.

IV.1.1.2 Pétrologie du minerai du chantier Sud

* La minéralisation, actuellement exploitée, s'y situe au **mur de la lentille d'anhydrite** (lentille inférieure) et au **toit d'un important amas stratoïde de pyroxénite** massive, avec une zone mixte de pyroxénite à pyrite, plus ou moins développée. Il n'y a jamais contact direct entre la pyroxénite et le sulfate.

(D'autres amas de pyrite massive, moins importants, suivaient le contact du mur de la lentille d'anhydrite supérieure et des micaschistes intercalaires. L'épidotisation des micaschistes est particulièrement bien observable le long de ce contact.)

* A la **pyrite** est localement associée une proportion notable de **magnétite (ex-hématite)** intimement structurée avec le sulfure (cf. chap. V), et qui marque l'**alternance du dépôt** de la pyrite et de l'hématite, puis la transformation finale de Fe_2O_3 en magnétite.

IV.1.1.3 Paragenèses

Les paragenèses des minéralisations sont simples. La calcite est-elle stable, ou est-elle seulement tardive ?

- pyrite + ((pyrrhotite en micro-inclusions)) ;
- pyrite + ((pyrrhotite m-i)) + [calcite] ;
- pyrite + ((pyrrhotite m-i)) + magnétite (ex-hématite) ;
- pyrite + ((pyrrhotite m-i)) + magnétite (ex-hématite) + (calcite).

Dans les **géodes de la pyrite** se succèdent des paragenèses hydrothermales tardives en belles cristallisations :

- quartz ;
- gypse \pm (celestite) \pm (S natif) ;
- calcite ;
- ((sidérite)),

dont l'abondance est évidemment très faible.

Les diverses hypothèses génétiques concernant la pyrite massive sont présentées en V.3.1 et dans la publication D.

IV.1.2 LES "SOLFURI MISTI"

* La paragenèse des "solfuri misti" comprend (cf. V.3.2) :

- **blende + (pyrite)** \pm (galène) \pm (chalcoppyrite) \pm (tétraédrite) \pm ((tennantite-luzonite)) \pm ((berthierite)) ;
- **gangue de calcite** + (quartz) ;
- **mispickel et stibine** s'y associent localement.

Rappelons qu'il existe **deux générations** successives de **blende** (B et C) qui marquent un refroidissement des solutions hydrothermales, et que la pyrite présente les unités 2 et 3 comme celle des amas de pyrite massive.

* La texture du minerai est banale pour ce type de minéralisation (fig. V-14). Dans la **gangue carbonatée** sont disséminées des plages plus ou moins massives de **blende** et des cristaux de pyrite. La **chalcoppyrite** en gouttelettes d'exsolution dans les bandes périphériques des cristaux de blende forme plus rarement des plages individualisées. La **galène** est disséminée, le **cuivre gris**, peu représenté

*** MINERALISATIONS ET SKARNS ***

dans les associations à chalcopryrite, est assez abondant dans certains faciès. La **berthiérite** (et le **mispickel** ?) forment des mouches isolées dans la calcite.

* Dans les micaschistes, les "solfuri misti" constituent de petits filons sécants, particulièrement nombreux au toit de l'amas Nord. Dans la pyrite, l'anhydrite, ou même les skarns, les structures filoniennes sont moins nettes, la minéralisation y prenant une structure plus diffuse, mais bien localisée.

IV.2 LES SKARNS ET LEURS SUBSTRATS

La figure 1 de la publication D donne une répartition schématique précise des principaux skarns, par rapport aux minéralisations et aux évaporites.

IV.2.1 LES SKARNS A GRENAT (andradite)

Les skarns à grenat sont presque monominéraux, ce sont de véritables grenatites (andradidites).

IV.2.1.1 Gisements

L'abondance et la taille de amas sont très variables.

* Dans le **chantier Nord**, les grenatites sont peu abondantes et de ce fait assez aisément étudiables. Liées principalement à des **fractures** recoupant l'anhydrite (cf. fig. III-6 et III-7), elles débordent "**en bouffées**" dans le sulfate massif (fig. IV-2).

* Dans la **zone Sud** de la mine, de **gros amas** de skarns à grenat, dont la géométrie est mal définie, apparaissent directement **associés à l'anhydrite**. Nous n'en donnons pas de représentation, car leur tracé serait en grande partie hypothétique.

La **grenatite** est fréquemment au contact avec la pyrite massive, mais les deux roches ne se mélangent pas. Les contacts avec l'épidote reproduisent d'anciennes limites sédimentaires. Par contre l'association grenatite - pyroxénite est souvent intime.

IV.2.1.2 Pétrologie et composition

* Massive, homogène, brun-rougeâtre, la grenatite est constituée de cristaux, de plusieurs millimètres, formant une texture à **joints triples**.

L'essentiel de la grenatite est composée d'**andradite pure** à laquelle s'ajoute une faible proportion d'**andradite alumineuse** marquant la fin de l'épisode de grenatisation, voire des recristallisations tardives consécutives à des fracturations.

Des fantômes de pyroxènes, dessinés par des nuages de reliques, sont fréquemment reconnaissables, macro- et microscopiquement, dans la grenatite (fig. IV-3a) ; l'hématite en lamelles y est fréquemment englobée (fig. IV-3b).

* Le tableau IV-I présente quelques analyses de grenatite en roche totale. La composition ne s'éloigne jamais beaucoup de celle de l'andradite (fig. IV-4) ce qui impose trois conclusions :

- 1 - l'**andradite alumineuse** ne représente qu'une proportion faible de la roche ($0 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 1.72 \%$),
- 2 - les **reliques de pyroxène** également ($0.03 < \text{MgO} < 1.42 \%$),
- 3 - la **calcite**, le **quartz**, l'**hématite** et la **pyrite** n'y sont jamais abondants.

IV.2.1.3 Relations avec l'anhydrite

* De nombreuses observations démontrent sans ambiguïté que la **grenatite massive** se développe aux dépens de l'**anhydrite** (p. D).

*** MINERALISATIONS ET SKARNS ***

La figure IV-2 en donne un exemple à l'échelle d'une galerie. La figure IV-5 illustre divers aspects du front de grenatisation de l'anhydrite décrit dans la publication D : la photographie a montre les pyroxènes prismatiques (hed_{20-30}) remplaçant la dolomite en avant du front de désulfatation. La figure IV-5 (b et c) montre le contact grenat - sulfate en soulignant la croissance de l'andradite dans les joints de grains de l'anhydrite.

* Il est évident que la grenatisation du sulfate n'est pas facile. Elle est rapidement bloquée par l'**imperméabilité et l'inertie chimique** du substrat. Les carbonates se déstabilisent plus facilement en avant du front de grenatisation.

A partir des zones de fractures où débute la grenatisation, celle-ci est fréquemment guidée par les lits de sulfate riches en dolomie, ce qui aboutit à de la **grenatite stratoïde**. Stratoïde est également, la grenatite qui remplace le sulfate dans les alternances, d'origine sédimentaire, de schistes et d'anhydrite (fig. IV-6), connues dans le chantier voisin (communication orale de l'Ingénieur Paolucci).

IV.2.1.4 Paragenèses

La publication D a présenté en détail les variations chimiques liées à ces transformations, le comportement des éléments et les réactions qui interviennent.

Les paragenèses observées sont les suivantes :

- andradite + ((hématite)) ;
- andradite + (quartz) + ((hématite)) + [calcite] ;
- andradite + ((magnétite)) ± (quartz) ± [calcite] ;

et tardivement :

- andradite alumineuse ± [quartz] ± [calcite].

La pyrite, qui est fréquemment présente, participe-t-elle aux paragenèses ?

IV.2.2 LES SKARNS A PYROXENES (salite - ferrosalite)

Ce sont des pyroxénites plus ou moins riches en pyrite.

IV.2.2.1 Gisements

Peu développées dans le Nord du gisement, les pyroxénites forment de très importants amas stratoïdes dans le Sud.

Dans cette zone, le plus important skarn à pyroxène, d'au moins plusieurs mètres de puissance, se situe au **mur de la lentille inférieure** d'anhydrite, sous la pyrite (cf. fig. III-1, coupes -11 et -30).

Le mur de ce skarn, constitué par des épidotites, est connu avec précision dans quelques sondages seulement. Le passage de la pyroxénite massive à la pyrite se fait par un **skarn mixte** dont la puissance atteint plusieurs mètres.

Rappelons que la pyroxénite massive n'est jamais connexe de l'anhydrite ; elle en est toujours séparée par de la pyrite, quelquefois même par de la grenatite.

IV.2.2.2 Pétrologie et géochimie

* Le pyroxène hed_{40-65} constitue l'essentiel de la roche, dont le grain est très souvent extrêmement gros ; les **lattes de pyroxène** atteignent fréquemment 1 à 40 cm de longueur et se disposent en structures **rayonnantes** ou en **gerbes**. Des faciès à grain fin existent aussi.

La pyrite, souvent présente, est intimement associée au pyroxène. Des petites masses de pyrite servent de support au développement des lattes du silicate (N-18), ou alors le sulfure et le pyroxène forment une structure "en doigts" très caractéristique (N-341 et N-347b) qui concerne des **volumes considérables** de roches dans le chantier Sud.

*** MINERALISATIONS ET SKARNS ***

La calcite est fréquemment présente ; une partie au moins est tardive. Le quartz, très accessoire, semble plutôt tardif et, comme l'hématite, lié à la recristallisation du pyroxène en amphibole.

* Présenter la **géochimie des skarns à pyroxènes** à partir d'analyses en roche totale est délicat : (1) le grain de ces roches exigerait des échantillons énormes, (2) la proportion de la pyrite influe considérablement sur l'analyse, (3) notre échantillonnage présente beaucoup de faciès mixtes à épidote, ou à grenat, et ne représente sûrement pas bien les lentilles de pyroxénites, (4) l'intensité de la transformation du pyroxène en amphibole perturbe les résultats.

Pour toutes ces raisons, les analyses ponctuelles à la micro-sonde sont plus représentatives (p. D et V.2.2).

Le **grenat se développe tardivement au dépens du pyroxène**, par invasion à partir de ses plans de clivages et de ses plans de macles (fig. IV-7). La presque totalité des grenato-pyroxénites résulte de cette transformation ; certaines peuvent dériver de faciès mixtes à anhydrite et dolomie, mais ce n'est pas prouvé.

L'**association pyroxène - épidote** est également fréquente ; elle se forme à partir de roches carbonatées présentant des interlits schisteux, dont certaines structures se conservent dans le skarn.

* Le tableau IV-II rassemble des analyses de **pyroxénites** plus ou moins pyriteuses, des analyses de **granato-pyroxénites** et des **pyroxénites à épidotes**. Les pyroxènes y sont plus ou moins transformés en amphibole. On remarquera surtout la faible teneur en **manganèse** de toutes ces roches ($MnO \leq 0.59 \%$), qui différencie Niccioleta de certains autres gisements de Toscane, Valle del Temperino par exemple (cf. p. D, tabl. III, anal. 32 ; Goswani, 1962 ; Corsini et al., 1980), et de l'île d'Elbe (Dimanche, 1971).

La figure IV-8 montre que certaines pyroxénites s'éloignent notablement de l'alignement **hedenbergite - diopside**, où se situent les pyroxènes.

IV.2.2.3 Dolomie - pyroxénite

* La dolomie massive est rarement observable dans le gisement, et les **contacts dolomie - pyroxénite** sont plus rares encore.

Quatre points voisins du chantier Sud (N-358, N-361, N-362 et N-363) montrent toutefois relativement bien le **front de transformation de la dolomie en pyroxénite**. De grandes lattes de pyroxènes se développent, à partir de fissures dans le carbonate (fig. IV-9), ou de manière beaucoup plus compacte, suivant un front continu.

* Cette transformation est courante dans les gîtes de skarns. Soulignons seulement qu'en raison du développement ultérieur d'**amphibole et de talc hydrothermal**, les observations microscopiques sont délicates. Il est probable que de l'**amphibole primaire** constitue, parfois, un stade intermédiaire entre la dolomite et le pyroxène.

Rappelons à ce sujet, qu'au front de grenatization de l'anhydrite, en avant duquel cristallisent les **pyroxènes hed₂₀₋₃₀**, on trouve parfois, à leur place, une **amphibole primaire**, en aiguilles, riche en trémolite (trem₇₅). Cette amphibole semble avoir cristallisé au lieu du pyroxène, mais il ne peut pas être totalement exclu qu'il s'agisse d'une transformation tardive de la dolomite épargnée lors de la métasomatose la plus intense.

* Les réactions de transformation, et les bilans chimiques ont déjà été présentés dans la publication D.

IV.2.2.4 Les paragenèses

L'étude pétrologique détaillée permet de définir différentes paragenèses :

*** MINERALISATIONS ET SKARNS ***

- pyroxène + (calcite) + [quartz] ;
- pyroxène + épidote + (calcite) + [quartz] ;
- pyroxène + magnétite + (calcite) ;
- pyroxène + [pyrite] + (calcite),

et une paragenèse légèrement tardive qui se développe aux dépens du pyroxène :

- andradite + calcite + quartz.

IV.2.3 LES SKARNS A EPIDOTE (épidote s.s.), et l'auréole à adulaire

IV.2.3.1 Gisements et substrat

* Les skarns à épidote sont les **skarns les plus fréquents** et ceux dont l'observation est la plus aisée. Les épidotites forment une **frange** discontinue, dont la puissance peut atteindre plusieurs mètres, située au contact des lentilles d'anhydrite, de pyrite, de grenatite ou de pyroxénite.

L'épidotite est surtout bien développée au **mur des lentilles d'évaporites**, ce qui souligne la circulation ascendante des fluides hydrothermaux.

Il est clair, à toutes les échelles, que l'épidotite se forme au **dépens des micaschistes**, dont les structures sont partiellement conservées.

En direction des schistes, la limite d'épidotisation est floue et discontinue ; l'**épidotite massive** passant progressivement à des **schistes veinés** d'épidote, puis à des **veinules d'épidotes** disséminées dans les schistes. Dans les veinules transverses sur S_{012} , l'épidote est hydrothermale, dans les lits concordants, elle provient de la recristallisation mimétique des silicates alumineux.

/* En avant du front d'épidotisation, diffus comme on vient de le voir, les micaschistes sont fréquemment **imprégnés** par de

l'adulaire, visible au microscope seulement. Cette observation, confirmée par la géochimie, révèle la présence d'une auréole d'adularisation très discrète entourant la zone épidotisée.

IV.2.3.2 Pétrologie et minéralogie

* L'épidotite est un skarn à grain très fin. Les observations microscopiques montrent bien le **remplacement mimétique des phyllites** des schistes par l'épidote, quasiment cristal par cristal. La transformation des feldspaths est plus discrète. Le quartz, abondant, est recristallisé et en partie dissout (p. D).

Les schistes présentant souvent un litage quartzo-micacé donnent des épidotites "litées", où seuls les lits phylliteux sont transformés en épidote. Les **oxydes ferro-titanés**, abondants, expulsés du réseau des phyllites lors du métamorphisme régional épizonal, et insolubles dans les conditions de l'épidotisation, sont conservés intacts dans l'épidotite où ils soulignent **l'ancienne schistosité** (fig. IV-10). Dans certaines épidotites au faciès plus cristallin, la structure des micaschistes reste toujours distincte (fig. IV-11).

En bordure de l'auréole d'épidotisation, on voit bien le développement de la transformation qui s'étend, à partir de veinules sécantes, dans les lits phylliteux des micaschistes.

* L'épidotisation des metabasites - en fait des métatuffites basiques - est aisément reconnaissable ; les épidotites correspondantes sont **riches en lits de sphènes** détritiques. L'ilménite, et le rutile, sont hérités des phyllites des schistes.

L'épidote et le quartz sont les minéraux les plus abondants des épidotites. La pyrite est fréquente. Le pyroxène, ou l'amphibole, sont parfois abondants ; ils situent les anciens faciès carbonatés ou chloriteux. L'hématite cristalline est fréquente dans certains faciès.

L'andradite alumineuse (jusqu'à gross₄₀), jamais abondante, participe à certaines associations. La **calcite**, souvent abondante, est, en partie au moins, tardive.

L'**adulaire**, tardive, est parfois présente. L'origine de la **chlorite**, parfois abondante, est difficile à préciser : dans certains cas elle est clairement tardive puisqu'elle se forme par altération de l'épidote ; dans d'autres, elle est interstitielle, et peut-être primaire.

IV.2.3.3 Géochimie

* Le tableau IV-III rassemble des analyses d'épidotites et le tableau IV-IV des schistes plus ou moins transformés, termes de passage du substrat aux skarns.

Le diagramme $(\text{Si}+\text{Al})/\text{Si} - (\text{Ca}+\text{Fe})/\text{Al}$ (fig. IV-12) indique bien les différents aspects du chimisme lors de la transformation des micaschistes en épidotites (p. D) :

- la stabilité de Al_2O_3 (15.7 % à 16.3 %),
- l'inertie de **Ti** (TiO_2 = 0.82 % et 0.86 %),
- l'inertie relative de **Mg**,
- la dissolution du **quartz** (SiO_2 = 63 % et 39 %), qui compense l'accroissement de volume lié à l'épidotisation des phyllites et des feldspaths,
- l'apport de **Fe, Ca et Sr**,
- le lessivage de **Na et K**, le potassium résiduel étant lié à l'adulaire.

Les figures IV-13, diagramme **Sr - K**, et IV-14 (diagramme **Sr - (Ca+Fe)/Al**) pour lesquelles on peut admettre que **Sr** est une fonction proportionnelle de l'épidotisation, mettent en évidence la présence de **schistes en cours d'épidotisation**, mais aussi celle de **faciès adularisés** avec **K** > 150 environ. Distincts des épidotites, car situés en avant du front de skarnification, les faciès adularisés se distinguent également par leur **teneur en Ba** (> 1500 ppm) qui caractérise l'adulaire (fig. IV-15, diagramme **Sr - Ba**).

* Les réactions de transformation des différents minéraux en épidote (Ps₃₃) ont été présentées dans la publication D.

IV.2.2.4 Paragenèses

Diverses paragenèses ont été observées pour les épidotites ; ce sont des paragenèses alumineuses.

- épidote + quartz ± (calcite) ± ((hématite)) ;
- épidote + quartz ± (calcite) ± ((hématite)) ± [pyrite] ;
- épidote + pyroxène ± (calcite) ± (quartz) ± [pyrite] ;
- épidote + andradite alumineuse + (quartz) ± (calcite) ;
- épidote + andradite alumineuse ± pyroxène ± (calcite) ± (quartz) ;
- épidote + quartz ± [chlorite] ± (pyroxène) ± (calcite) ;
- épidote + quartz ± [chlorite] ± [[adulaire]] ± (calcite).

IV.3 SKARNS TARDIFS ET AUTRES ROCHES HYDROTHERMALES

En liaison directe avec les minéralisations et les skarns étudiés ci-dessus, il existe de manière sporadique et locale d'autres roches : des **skarns à amphiboles**, des **chloritites**, des **phlogopitites**, des **talcites**, dont l'origine hydrothermale est aisée à démontrer. Ces roches dérivent d'épisodes hydrothermaux tardifs dont la chronologie réelle n'est pas strictement établie.

Quantitativement, ces roches représentent des volumes restreints et les données disponibles à leur sujet sont souvent succinctes, en raison de leur manque de continuité géométrique, mais aussi parce que le présent travail a été délibérément centré sur les phénomènes métallogéniques précoces.

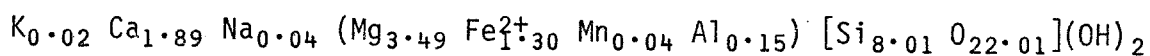
Ces faciès n'ont qu'un intérêt mineur pour l'étude métallogénique. Ils seront présentés sommairement dans le but de fournir un schéma complet de la géologie du gisement de Niccioleta et de la succession des événements hydrothermaux.

IV.3.1 LES SKARNS A AMPHIBOLES (ferrotremolite - actinote)

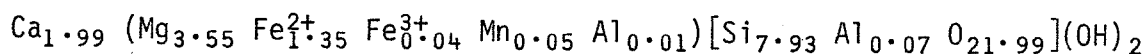
* Les skarns à amphiboles , très peu développés et mal individualisés rappelons-le, correspondent essentiellement à des **altérations hydrothermales** locales, et plus ou moins complètes, des skarns à pyroxènes.

Toutefois, certains skarns à amphiboles sont **primaires**, mais non précoces. Ce sont vraisemblablement des reliques de dolomies, épargnées lors de la formation des pyroxénites, qui ont été transformées ultérieurement. Ces skarns sont très discontinus.

Les **amphiboles** qui les constituent sont plus **magnésiennes** que celles formées par altération du pyroxène (N-260, anal. 12, tableau V-XI) :



Rappelons, qu'en avant du front de grenatization de l'anhydrite, les cristaux de dolomite disséminés, habituellement transformés en pyroxène hed_{20-30} , le sont parfois en amphibole ($trem_{70-85}$), par exemple pour N-174 (tabl. V-XI, anal. 5) :



* Les skarns à amphiboles ont un grain très variable. L'amphibole y est associée à l'hématite, ou à la magnétite, au quartz, et à la calcite. Sont parfois présents des minéraux hérités, plus ou moins altérés, des paragenèses antérieures ce qui donne souvent à ces roches une pétrologie assez confuse.

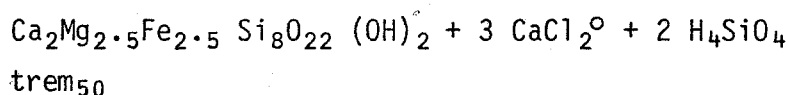
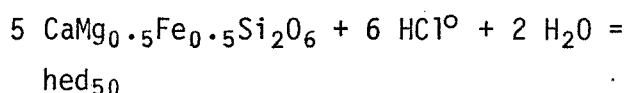
*** CHAPITRE IV ***

Le tableau IV-V présente des analyses de skarns à amphiboles massifs ; les trois premiers sont des **altérations** de pyroxénites, le quatrième un **skarn de cristallisation directe**, avec un peu d'épidote altérée.

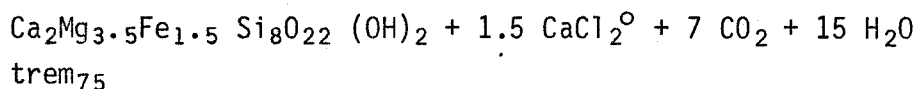
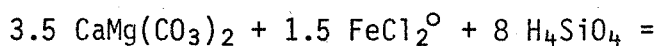
Les tableaux V-XI et V-XII présentent l'éventail des compositions d'amphiboles rencontrées, en les replaçant dans leur contexte lithologique.

* Les réactions ci-dessous correspondent aux **transformations** du pyroxène **hed₅₀** en amphibole **trem₅₀** (réaction 1) et de la **dolomite** en **trem₇₅** (réaction 2).

(1)



(2)



* Les paragenèses à amphiboles sont mal connues ;

- amphibole + (hématite) + ((calcite)) ± (quartz) ;
- amphibole + [magnétite] + ((calcite)) ± (quartz) ?

IV.3.2 LES CHLORITITES

* De petits amas de chloritites sont localement au contact, et même directement **associés, à la pyrite**. Ces roches se sont formées aux **dépens des micaschistes** dont elles conservent des reliques incomplètement transformées. Certaines chloritites sont nettement liées à des zones de fractures tardives mineures, et dans certains cas, peut-être, aux "solfuri misti".

Au microscope, la schistosité initiale est reconnaissable grâce à la **cristallisation mimétique** des chlorites et à la conservation in situ des minéraux ferro-titanés.

* La minéralogie des chloritites est assez variée, ce que reflètent bien leurs compositions chimiques (tableau IV-VI ; analyse 2 - N-63₂ - correspondant à la chlorite de l'analyse 1 - N-63 -, après séparation). La chlorite est abondante ($Mg/Fe+Mg = 0.46$ à 0.63) ; celles qui ont été analysées sont des pycnochlorites - diabantites.

Certains faciès sont riches en **pyrite** (9, par exemple), d'autres sont fortement carbonatés (6). L'**adulaire** est parfois relativement abondante (5 et 7).

L'abondance des minéraux **ferro-titanés** dépend du contenu du schiste originel. Le **quartz**, l'**albite** et le **mica blanc** restent abondants dans les faciès incomplètement chloritisés.

Soulignons que les **tourmalines**, en micro-inclusions dans certains micas blancs associés aux anhydrites, sont au moins partiellement conservées.

* Les reliques d'épidotes, en partie chloritisées, situent sans ambiguïté la chloritisation **après l'épidotisation**, donc à une époque tardive de l'évolution hydrothermale.

IV.3.3 LES PHLOGOPITITES (tableau IV-VII)

* Extrêmement rares, les phlogopitites constituent, semble-t-il, de **petites enclaves** diversifiées dans les chloritites ou les talcites, peut-être en liaison étroite avec l'anhydrite. C'est seulement au microscope et à l'analyse que l'on peut les reconnaître.

* Ce sont des roches à grain très fin constituées par un **fin feutrage** de phlogopite plus ou moins sphérulitique, associée à de la chlorite, ou à du talc. Certaines phlogopitites sont riches en pyrite (2, tableau IV-VII), en anhydrite (1) ou en carbonates (1 ; 5).

Les oxydes ferro-titanés y sont rares et soulignent d'anciens lits phylliteux. Curieusement, l'échantillon de l'analyse 4 présente un enchevêtrement très fin de minuscules aiguilles de rutil.

* On ne connaît pas avec précision le substrat à l'origine des phlogopitites ; il contenait des passées phylliteuses, mais devait être dolomitique.

IV.3.4 LES "TALCITES" à magnétite

* Ce sont des roches finement cristallines dont la couleur varie de vert pâle à noir suivant l'abondance de la magnétite qui est associée au talc. Certains faciès sont même avec la magnétite fortement dominante. Les carbonates, calcite et dolomite, sont fréquents et parfois abondants.

La pyrite, fréquente, reste peu abondante ; l'anhydrite également.

Le talc, très finement cristallin, forme un feutrage qui constitue la matrice de la roche où s'individualisent parfois des cristaux de talc prismatiques, ou des veinules de ce minéral avec un faciès fibreux (analyse 2, tabl. V-XV).

La magnétite, parfois très abondante, associe un faciès prismatique et un faciès lamellaire, pseudomorphose d'hématite.

* Dans le tableau IV-VIII, les analyses 1 et 2 représentent deux faciès d'une association à talc - magnétite, avec beaucoup d'oxyde dans le second, et des carbonates et de l'anhydrite dans le premier. (3) correspond à une association à carbonate - talc, (4) est une

*** MINERALISATIONS ET SKARNS ***

talcite massive avec carbonates, magnétite et anhydrite et l'analyse 5 correspond à un faciès de début de transformation de dolomie massive en talc + calcite.

* Les talcites forment de petits amas sans prolongements latéraux, qui se forment par **transformation de la dolomie** épargnée lors de la formation des skarns précoces.

* Le développement du **talc**, aux dépens du pyroxène à certains fronts de dédolomitisation, confirme la nature tardive des paragenèses à talc.

IV.3.5 CIMENTS DE BRECHES

Certaines fractures sont jalonnées par des brèches dont le ciment est constitué par un matériel ressemblant à une "pâte" dure. Ce ciment, grisâtre, à texture felsitique, est composé essentiellement de **silice** hydrothermale (tab. IV-IX).

Chapitre V

MINERALOGIE

Chapitre V

MINERALOGIE

Introduction :

Ce chapitre est consacré aux minéraux et à leurs caractéristiques chimiques. Nous y étudierons successivement :

- Les minéraux des roches encaissantes **méta-sédimentaires**.
- Les minéraux des **skarns**.
- La **minéralisation**.

* Les minéraux des roches **méta-sédimentaires** sont ceux de la paragenèse épizonale à quartz + albite + muscovite ± chlorite ± dolomite, et quelques minéraux accessoires qui leur sont associés ; tourmaline, sphène, etc... Le but de cette étude détaillée est principalement de caractériser la forme prise par l'**empreinte évaporitique** dans la série de Niccioleta, son expression sédimentaire, et sa transformation métamorphique. Les principaux résultats ont déjà été présentés (p. A).

* Pour les **skarns** et la **minéralisation**, nous avons surtout étudié les silicates, minéraux présentant souvent des variations chimiques considérables, qui sont indispensables pour la **reconstitution métallogénique**. Certains minéraux très abondants (pyrite, magnétite, etc) n'ont pas fait l'objet d'une étude géochimique approfondie. Nous avons seulement vérifié qu'ils ne s'éloignaient pas de leur composition stoechiométrique et ne présentaient pas de particularités au niveau des éléments en traces. Les données isotopiques proposées par d'autres auteurs seront présentées et discutées.

* De nombreuses espèces minérales ont été signalées dans le gisement. Quelques - unes sont très abondantes. Les autres sont, au contraire, extrêmement rares et rencontrées très ponctuellement ; la plupart d'entre elles n'ont pas été retrouvées au cours de cette étude. Nous les citerons seulement pour mémoire.

* En raison de la finesse du grain de certaines roches et de la zonation de nombreux cristaux, de nombreuses analyses ont été faites à la **microsonde**, à l'aide des appareils CAMEBAX de Nancy, Montpellier et Clermont-Ferrand. L'**analyse chimique** a été utilisée dans quelques cas, après séparation des phases. La **diffraction des rayons-X** a été systématiquement mise en oeuvre lorsque les observations microscopiques le nécessitaient ; sauf exception, ces résultats seront employés sans être présentés en détail.

Les caractéristiques **optiques** des minéraux ne seront, en général pas présentées. La plupart du temps, elles n'ont d'ailleurs pas été mesurées puisque la détermination de la nature et de la composition des minéraux étaient déjà effectuées grâce aux méthodes précédentes.

* Les résultats de l'étude des **inclusions fluides** ont déjà été publiés (p. C). On fournira seulement quelques compléments.

Les **formules structurales** des minéraux sont calculées, sauf indications contraires, suivant la méthode de Deer et al. (1977). La pondération est faite suivant les cas sur le nombre d'oxygènes, le nombre de cations ou le nombre de valences négatives. Des programmes de calcul, en langage A.P.L., fournissent les résultats à partir des analyses ; il suffit d'éliminer les analyses incorrectes.

V.1 LES MINERAUX DES ROCHES META-SEDIMENTAIRES.

Outre les évaporites s.s., on pouvait s'attendre à ce que l'**héritage évaporitique** se manifeste sous deux formes.

- 1 - Par des **minéraux métamorphiques particuliers**, comme les scapolites (il n'y en a pas) ou les tourmalines par exemple, traduisant l'abondance de certains éléments typiques du milieu évaporitique : SO_4 , Cl, B, Mg,...
- 2 - Par des **compositions spéciales** des minéraux de la paragenèse épizonale ; en particulier des phyllites. Ces particularités pouvant résulter, soit de concentrations sédimentaires d'**argiles spécifiques** telles les smectites et corrensites (Trauth, 1977 ; Jarousse, 1978 ; Jarousse et al., 1980), soit des compositions anormales des argiles détritiques héritées, liées à des aggradations au contact des saumures sédimentaires et diagénétiques.

Parfaitement conservée, l'empreinte évaporitique est très discrète à Niccioleta, tant dans son intensité que dans son extension (p. A). Nous allons le vérifier.

V.1.1 L'ALBITE

L'albite, $\text{Na} [\text{Si}_3 \text{Al} \text{O}_8]$, est un minéral abondant dans les micaschistes de la série de Niccioleta dont la nature **grauwackeuse** a été soulignée précédemment (p. A et p. B).

* Le tableau V-I regroupe les analyses d'albite suivant leur provenance.

1 - Analyses 1 à 9 ; albites **granulaires** des lits quartzo-feldspathiques des micaschistes. Ce sont des cristaux hérités et plus ou moins recristallisés.

2 - Les albites **héritées** des lits riches en phyllites interstratifiés dans l'anhydrite. Les analyses 10, 11 et 12 sont des cristaux à tendance blastique provenant d'un interlit (1-2 cm) de metabasite ; (13) est un cristal d'albite isolé dans le sulfate au voisinage de l'interlit ; (14), (15) et (16) viennent d'un lit interstratifié riche en mica blanc.

3 - Les **albite blastiques** se développent dans les lits phylliteux des micaschistes (17 à 25), en phagocytant les inclusions ferro-titanées des phyllites.

4 - Semblables aux précédentes, les **albite blastiques des micaschistes profonds** à biotite et amphibole (26 à 28), contiennent des sphènes et des apatites en inclusions à tendance hélicitique.

5 - Deux de nos échantillons présentaient **quelques veinules d'albitisation** tardive ; nous ne disposons pas d'analyse présentable de cette albite hydrothermale qui est vraisemblablement très pure.

La légère sous-saturation en alcalins des sites VI doit être attribuée à la diffusion du sodium lors de l'analyse à la sonde (Autefage, 1980).

* L'examen rapide de la répartition en albite (Ab), anorthite (An) et orthose (Or), suffit pour constater que, à l'exception de N-109d, toutes les analyses correspondent à de l'albite pure, quelle que soit l'origine des échantillons. En particulier, les cristaux inclus dans l'anhydrite n'en sont pas plus calciques pour autant.

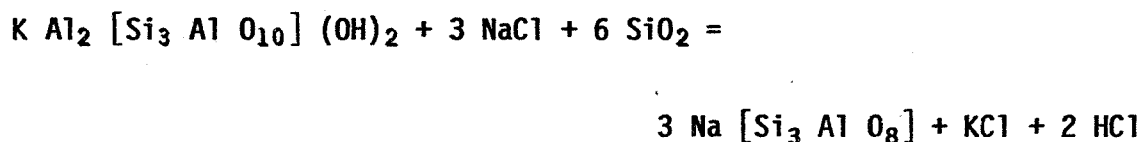
* L'échantillon N-109d (18, 19, 20) est la seule exception ; l'albite, en blastes dans la muscovite, est plus riche en anorthite ($An_{2.5}$ à An_5), sans que l'on puisse l'expliquer à priori. N-109d est légèrement épidotisé et adularisé, cette adulaire hydrothermale est assez riche en Na (Ab_1 à Ab_6 , cf. V.2.7).

* La **blastèse de l'albite** dans les lits phylliteux s'accroît en profondeur, avec le **degré de métamorphisme**, mais n'apparaît pas corrélée avec les évaporites. Cette albitisation n'est jamais très

importante, quantitativement, et paraît plutôt tardi-métamorphique ; les inclusions ferro-titanées et les apatites fossilisant l'ancienne schistosité en lui faisant souvent subir une rotation plus ou moins marquée.

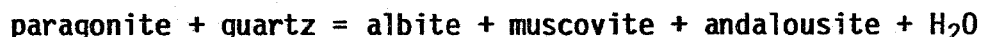
L'apparition d'albite blastique est fréquente dans les schistes épizonaux, à faible pression.

Dans un contexte évaporitique, il peut y avoir albitisation des micas blancs par les saumures interstitielles (Jarousse, 1978) :



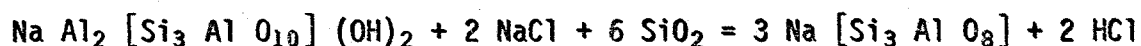
Hors des série évaporitique, les illites, peu sodiques à l'origine, absorbent du Na en recristallisant lors du métamorphisme prograde (Deer et al., 1961 ; Iiyama, 1964). Dans le meilleur des cas - et en présence de SiAl_2O_5 -, cette absorption ne dépasse pas 20 %, environ, de paragonite dans les micas blancs, pour des températures supérieures à 500°C et pour des pressions entre 1 et 7 kbars (Thompson, 1974 ; Chatterjee et Froese, 1975).

Lors du refroidissement, la déstabilisation progressive de la solution solide donne des exolutions de paragonite. La transformation de cette paragonite suivant la réaction :



fixe très précisément les conditions P-T (Chatterjee et Froese, 1975), de 490-495°C à 1 kbar jusqu'à 600-605°C à 5 kbars.

En l'absence de silicate d'alumine, la transformation de la paragonite est plus ou moins équivalente à la réaction :



Dans le cas présent, la blastèse de l'albite n'est donc pas liée à la nature évaporitique de la série, puisqu'elle est peu développée au voisinage des évaporites.

V.1.2 LES MICAS BLANCS

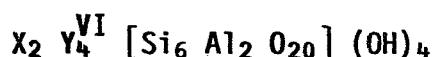
Les micas blancs sont les phyllites prédominantes des micaschistes, et elles deviennent très abondantes dans les faciès phylliteux associés aux évaporites. A l'inverse, la chlorite est plus abondante dans les faciès, peu fréquents, de metabasites.

* Les analyses ponctuelles de micas blancs sont présentées dans le tableau V-II, où elles sont réparties en cinq groupes, suivant leur origine.

- 1 - Les micas blancs des **micaschistes** (analyses 1 à 8) ; (2) provient d'un micaschiste à biotite, amphibole et albite blastique situé environ 500 mètres sous le gisement.
- 2- Les micas blancs des **micaschistes proches** (0.20 à 2 m) de l'anhydrite (9 à 26).
- 3- Les lits **phylliteux associés à l'anhydrite** (27 à 37); ces micas blancs sont parfois (N-36) truffés de minuscules tourmalines.
- 4- Les **metabasites** sont pauvres en micas blancs ; (38) vient d'un interlit de metabasite dans l'anhydrite.
- 5- Les micas blancs des **schistes au contact des lentilles de pyrite** ; (39) et (40) viennent d'un schiste à environ 2 m au mur de la pyrite, (41) à (45) d'un schiste au contact de la minéralisation, et ayant subi une intense chloritisation hydrothermale.

Quelques analyses ont été faites, à Nancy, avec un programme de dosage à la microsonde appelé "scapolite" ; il permet de doser F et Cl en plus des éléments courants. Les résultats en sont indiqués dans le tableau V-II.

Les formules structurales ont été calculées pour **44 valences négatives** sur la base d'une structure idéale de micas di-octaédrique :



X = K, Na

Y^{VI} = Al, Ti, Fe, Mn, Mg

Conditions analytiques :

Les analyses de micas (muscovites et biotites) posant divers problèmes - en particulier $K + Na < 2$ -, avant de les discuter, on précisera les conditions analytiques, ce qui permettra de juger la possibilité d'erreurs systématiques à l'analyse. Divers essais ont justement été effectués pour préciser ces problèmes.

Les analyses de phyllites proviennent de **cinq séances** différentes de microsonde CAMEBAX :

- 1) N₁, à Nancy, réglage standard,
- 2) N₂, à Nancy, avec faisceau électronique défocalisé pour limiter les pertes en alcalins,
- 3) N₃(sc), à Nancy, avec le programme "scapolite" et le faisceau défocalisé,
- 4) M₁, à Montpellier, réglage standard, mais en déplaçant très légèrement le point d'impact à chaque rotation des spectromètres,
- 5) M₂, à Montpellier, dans les mêmes conditions que la précédente.

Dans la plupart des lames, plusieurs minéraux ont été dosés (albite, mica blanc, biotite, chlorite), et certaines lames (N-45a, N-109d, N-59a) ont été analysées plusieurs fois. Le tableau V-IIc donne, pour chaque lame mince, les minéraux analysés et les séances correspondantes.

L'échantillonnage présentant une origine assez diversifiée (micaschistes, metabasites, phyllites liées à l'anhydrite, ou à la pyrite,...) ; il est délicat de démêler les influences relatives de tous les facteurs pouvant intervenir :

- erreurs analytiques liées à la microsonde,
- erreurs analytiques dues aux lames minces,
- influence du milieu évaporitique,
- altération hydrothermale tardive,...

L'examen détaillé montre assez clairement que :

- 1- les analyses d'albites (et d'adulaires) et de chlorites étant bonnes, on peut écarter la possibilité d'erreurs systématiques dues à l'expulsion des alcalins ou/et à un mauvais polissage des lames,
- 2- toutefois ces erreurs ne sont pas totalement absentes : les analyses de phyllites de la séance N₁ sont légèrement sous-dosées vis à vis de Na et K, à l'inverse les analyses de la séance M₂ donnent la plus forte saturation..., tout en restant très inférieure à 2,
- 3- les analyses qui présentent les anomalies chimiques les plus marquées ne proviennent pas systématiquement d'une séance particulière, et la variance est grande pour un même échantillon ou une séance donnée.

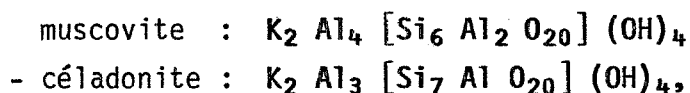
En définitive, les problèmes posés par la cristallographie des micas de Niccioleta ne sont pas dus systématiquement à des erreurs d'analyses ; une partie d'entre eux est liée au contexte évaporitique (cf. ci-dessous), mais il ne faut pas oublier que l'environnement du gîte a subi une très intense altération hydrothermale, avec dans les cas extrêmes un lessivage total des alcalins, et que bien peu d'échantillons en sont absolument exempts.

* L'examen des analyses et des structures montre que les micas blancs sont assez **éloignés de la formule idéale** de la muscovite :

- Si^{IV} est toujours supérieur à 6,
- il y a du Fe et du Mg dans les sites VI,
- les sites interfoliaires sont sous-saturés en K ($\text{Na} + \text{K} < 2$).

Ces particularités et leur interprétation ont déjà été présentées en détail (p. A). Nous nous contenterons d'en rappeler les grandes lignes en précisant quelques détails.

Ces micas sont des **phengites**, termes intermédiaires de la série :



où une partie de Al^{VI} est remplacée par Fe et Mg (p. A, fig. 2b & 3).

Ces figures montrent l'augmentation du caractère phengitique (plus de Si, moins d'Al) et de Mg/Mg+Fe pour les micas associés à l'anhydrite (groupes 3 et 4), et l'annulation de ce phénomène aussitôt que l'on s'en éloigne (groupe 2).

Le tableau V-IIb établi clairement la différence entre les différents groupes (1 et 2 d'une part, 3, 4 et 5 d'autre part) et caractérise bien la nature de l'empreinte évaporitiques.

- Si, Al_t, Al^{VI} : les micas blancs associés aux évaporites et à la minéralisation sont plus phengitiques que ceux des schistes (figure V-1 ; diagramme Al^{VI}/10 - Mg - Fe).

- Fe : valeur élevée pour les micas associés à la pyrite et aux metabasites.

- Mg, Fe+Mg, Mg/Mg+Fe : valeurs élevées en liaison avec les anhydrites. A l'inverse, le groupe 5 est plus ferrifère (figure V-2 ; diagramme Al^{VI} - Mg/Mg+Fe).

- Na, K : les micas associés aux évaporites seraient plutôt moins sodiques (il y a les tourmalines), et plus potassiques que ceux des schistes. La saturation en K s'accroît avec le caractère phengitique (figure V-3 ; diagramme K/Na - Si).

Remarques :

* La valeur Si^{IV} est fournie par les formules structurales du tableau V-II et la moyenne par groupe est reportée sur le tableau V-IIb. Cette valeur moyenne pour les micaschistes (6.22, groupes 1 et 2) a été utilisée pour l'évaluation de la pression du métamorphisme (Velde, 1967 ; Massone, 1981 ; cf. III.4.2). En raison des problèmes évoqués ci-dessus, Si^{IV} a également été évalué en fonction des pourcentages de céladonite obtenus, à partir du remplissage des sites X et Y, par report des micas blancs sur le diagramme de la figure V-3b ; la valeur de Si^{IV} moyen est alors égale à 6.26.

La figure V-3c, même diagramme que le précédent, montre la composition des phyllites pour quatre échantillons, appartenant à des groupes différents, où sont associés le mica blanc, la biotite, et la chlorite. L'évolution corrélative des compositions des minéraux associés y apparaît assez clairement.

* Sur les figures V-2 et V-3 - comme d'ailleurs sur les figures 2b et 3 (p. A) - trois micas ont systématiquement des comportements particuliers et s'intègrent mal à leur groupe.

- 1 - Le micas de l'analyse 2 (groupe 1) est toujours plus proche des micas des groupes à évaporites. Rappelons qu'il s'agit d'un **échantillon de micaschiste à biotite** dont le degré de métamorphisme est plus intense.
- 2 - A l'inverse les points 39 et 40 (groupe 5), présentent des compositions de **micaschistes normaux**. L'échantillon a été prélevé relativement loin (2 m) du contact avec la pyrite.

* Les micas des schistes associés à la **pyrite** sont plus ferri-fères que les autres. Ce caractère est-il d'origine sédimentaire ? Il est vraisemblable qu'il est lié à la très intense chloritisation qui affecte l'échantillon et qui a pu modifier $Mg/Mg+Fe$ tout en conservant la nature très phengitique du minéral (p. A).

* Une seule analyse constitue le groupe 4 ; les micas blancs sont peu abondants dans les **métabasites**, celle-ci étant située dans l'anhydrite, c'est l'empreinte évaporitique qui domine. En fait, de nombreuses analyses de ces micas conduisent à des termes intermédiaires entre les séries di- et tri-octaédriques. Nous verrons cela lors de l'étude des biotites.

* Dans le tableau V-II, il est signalé que certains micas blancs (analyses 13 et 16) présentent un net **pléochroïsme** dans les gris. Celui-ci est attribué à de très nombreuses et très fines **micro-inclusions minérales** orientées dans les plans de clivage des micas.

* Soulignons enfin que les analyses ne montrent pas de teneurs en **chlore et fluor** très élevées dans les micas blancs. Par contre la présence très sporadique de petits lits micacés **truffés de tourmalines** indique des teneurs en bore ponctuellement très élevées des argiles originelles.

En conclusion :

l'empreinte évaporitique est caractérisée par des variations cristallochimiques très discrètes des micas blancs intimement associés à l'anhydrite. Il s'agit principalement d'un caractère phengitique et Mg plus accusé que dans la série schisteuse. Le caractère boré est encore plus localisé et plus discret que les précédents.

V.1.3 LES BIOTITES (s.l.)

* Sur la base de données gîtologiques et pétrographiques nous avons (p. A) distingué deux types de biotites :

- 1 - celles, **magnésiennes et proches des phlogopites**, que l'on rencontre sporadiquement dans les micaschistes phylliteux intimement associés à l'anhydrite et parfois en cristaux isolés dans le sulfate,
- 2 - celles des **micaschistes massifs**, fréquentes surtout en aval du gisement, mais que l'on rencontre exceptionnellement à son niveau dans des horizons de schistes au chimisme favorable ; ces dernières permettant d'affirmer que le gîte se situe assez précisément sur l'isograde Biotite (+).

* Sans remettre en cause la distinction ci-dessus, le tableau V-III présente les analyses de biotites rassemblées en cinq groupes indexés 1a, 1b, 1c, 2a et 2b pour rester conforme à ce qui précède.

1a - Les biotites vertes des micaschistes phylliteux associés à l'anhydrite (analyses 1 à 15).

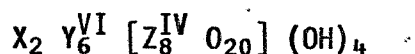
1b - Les analyses 16 à 25 correspondent à des **biotites des lits de metabasites** ; pour 16 à 23 ces lits sont interstratifiés dans l'anhydrite et le caractère magnésien est prédominant, pour 24 et 25 il s'agit de metabasites en lits dans les schistes, à quelques mètres d'une lentille sulfatée, l'héritage volcanique est marqué par un taux de Fe plus élevé.

1c - Les analyses 26 à 28 viennent d'une **phlogopitite** massive située au mur de l'anhydrite et dont on suppose qu'elle provient de la transformation hydrothermale de dolomie.

2a - De rares échantillons de **micaschistes** massifs prélevés au niveau de la mine contiennent quelques **biotites vertes** (29 à 31), marquant l'isograde Biotite (+).

2b - Plus profondément, les sondages traversent des assises de **micaschistes** où les biotites (32 à 36) sont nombreuses, sinon abondantes.

Les formules structurales des biotites ont été calculées, pour **44 valences négatives**, sur la base d'une structure idéale de micas tri-octaédrique :



X = K, Na

Y = Al, Fe_t, Mg, Mn, Ti

Z = Si, Al

Toutes les biotites analysées s'éloignent nettement de la formule idéale, certaines (analyses 6, 14, 20 et 21) apparaissent même comme des **minéraux intermédiaires entre les micas di- et tri-octaédriques**.

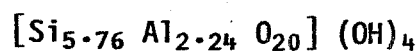
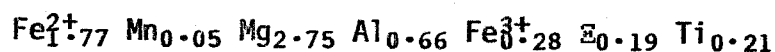
Les analyses bouclent assez bas et les répartitions des cations présentent des **écarts importants** par rapport à celle de la famille phlogopite - eastonite - annite - sidérophyllite à laquelle il est commode de se référer. Comme pour les micas blancs, les sites X sont nettement sous-saturés, Si est élevé et Al faible ; ces caractères ne peuvent pas être imputés à des erreurs analytiques puisque, dans les même lames, les analyses de feldspaths et chlorites sont correctes (p. A ; cf. V.1.2 : Conditions analytiques).

Les figures 2a et 3 (p. A), comme le diagramme Fe/Fe+Mg - Al^{VI} (figure V-4) montrent très bien les variations de composition des biotites suivant leur origine.

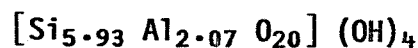
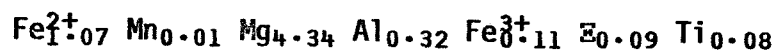
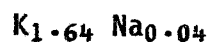
Dans les micaschistes ce sont des biotites s.s., peu magnésiennes ($Mg/Fe+Mg = 0.54$ à 0.59). Dans les sulfates, ce sont des phlogopites ($Mg/Fe+Mg = 0.66$ à 0.89), pour les lits phylliteux, comme dans les lits de metabasites interstratifiés. Isolés dans le sulfate les micas sont extrêmement magnésiens ($Mg/Fe+Mg = 0.94$, analyses 22 et 23), à l'inverse ceux des lits de metabasites un peu plus éloignés des évaporites sont plus ferrifères ($Mg/Fe+Mg = 0.74$, analyses 24 et 25) ; l'héritage volcanique est sensible.

* Il est intéressant de noter :

- (1) que les biotites des micaschistes apparaissent pauvres en Fe^{3+} , par exemple pour S-86-558 (36) on obtient la formule corrigée (Σ = sites VI vacants) ci-dessous en calculant la structure suivant Robert (1976) et Zussman (1979) (cf. p. A) ;



- (2) que la proportion de Fe^{3+} des micas formés en milieu évaporitique, très oxydant a priori, ne paraît pas plus élevée ; par exemple pour N-175-71 (analyse 7) on obtient la formule :



De la même manière, mais on ne dispose pas d'un nombre de dosages suffisant pour être catégorique, les teneurs en F et Cl (dosés à la microsonde de Nancy à l'aide du programme "scapolite"), ne semblent pas accrues en présence d'évaporites (tableau V-III).

* Sur le plan génétique, les biotites des micaschistes (groupes 2a et 2b) sont les constituants normaux des associations épizonales à quartz + albite + muscovite + chlorite ± biotite, celles des

groupes 1a, 1b et 1c peuvent avoir deux origines (cf. p. A) ; elles peuvent cristalliser (a) lors du métamorphisme épizonal, à partir de la fraction argileuse magnésiennes accompagnant les évaporites (Jarousse, 1978) ou (b), lors des épisodes hydrothermaux ultérieurs, par dédolomitisation (Béthune, 1976).

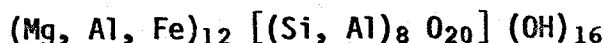
Les données ci-dessus et les résultats de l'étude des micas blancs (cf V.1.2) et des chlorites (cf V.1.4) permettent de penser que les biotites-Mg des groupes 1a et 1b sont dues à des **recristallisations d'argiles-Mg héritées des sédiments évaporitiques** et que celles du groupe 1c résultent sûrement de **dédolomitisation hydrothermale**.

Compte-tenu de l'abondance des minéraux hyper-magnésiens, nous pouvons affirmer que les quantités d'argiles-Mg héritées étaient très faibles.

V.1.4 LES CHLORITES

* Minéraux de l'association métamorphique épizonale, les chlorites sont **peu abondantes** dans les micaschistes de Niccioleta. Elles sont rares dans les faciès, à micas blancs, associés aux évaporites et abondent seulement dans les metabasites, roches peu fréquentes.

Le tableau V-IV présente 59 analyses ponctuelles de chlorites et les formules structurales calculées sur la base de 56 **valences négatives** pour la formule générale :



Pour la présentation et l'exploitation de ces analyses deux problèmes se posent :

- 1 - Il existe des chlorites d'**origine méta-sédimentaires** et des **chlorites d'origine hydrothermale** (cf. V.2.5) et, à l'exception de quelques échantillons bien typés, il est parfois délicat de classer les individus analysés dans l'une ou l'autre des familles. Certaines chlorites du tableau V.IV sont assurément hydrothermales.

- 2 - Leur structure permettant des **substitutions diverses et importantes**, les chlorites sont extrêmement sensibles à la composition de leur milieu de formation. Elles sont de ce fait très intéressantes comme **marqueur du chimisme** de ce milieu et, dans l'optique qui nous occupe, pour mettre en évidence le caractère évaporitique. Défaut de cette qualité, leur sensibilité est telle que les conditions chimiques ponctuelles influent tellement sur la nature des chlorites et masquent l'influence des conditions locales. Pour interpréter la composition des chlorites, il est presque nécessaire de le faire échantillon par échantillon ; alors les résultats sont très cohérents avec ceux obtenus par ailleurs.

* Sur le tableau V-IV, les chlorites ont été rassemblées en **six groupes**.

- 1 - Les chlorites des micaschistes (analyses 1 à 25).
- 2 - Celles des micaschistes "**profonds**" à biotite (26 à 28).
- 3 - Celles de micaschistes associés à l'anhydrite (29 à 38).
- 4 - Les chlorites des lits de **métabasites** ; dans l'anhydrite (39 à 45), et dans les micaschistes (46 à 48).
- 5 - Au **voisinage des lentilles de pyrite** des micaschistes sont plus ou moins intensément chloritisés, la distinction entre chlorite primaire (49 à 54 ?) et tardive (55 à 57) paraît assez aléatoire.
- 6 - Les chlorites (58 et 59) associées à des **phlogopitites** (très rares), vraisemblablement formées aux dépens de dolomie.

On retiendra que dans chaque groupe certains individus sont d'origine hydrothermale.

* Quels sont les caractères importants de chacun de ces groupes ?

Nous avons montré (p. A ; figure 3) que les chlorites associées à l'anhydrite ont **plus de Si^{IV}** , donc **moins de Al^{IV}** , que celles des schistes qui sont globalement plus alumineuses. Les premières sont aussi, et surtout, très magnésiennes et pauvres en fer. Les chlorites des metabasites sont plus ferrières, pour un environnement donné.

Le diagramme $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg}) - \text{Si}^{\text{IV}}$ de la figure V-5 (d'après Hey, 1954 ; Foster, 1962) permet de séparer les différentes chlorites. Comme nous l'avons signalé ci-dessus, cette séparation nécessite presque de raisonner en prenant le cas de chaque échantillon individuellement.

Nous en ferons une présentation succincte.

- (a) Les échantillons des groupes 1 et 2 ; les **micaschistes et micaschistes à biotite**. Leurs chlorites sont des ripidolites (N-45a, N-140b, N-1000), parfois des pycnochlorites (N-109d) proches des précédentes. Les ripidolites sont communes dans les schistes épizonaux.

Les pycnochlorites-Mg de N-177 traduisent, semble-t-il, le voisinage d'une lentille de pyrite et anhydrite. Les brunsvigites - diabantites de N-84 sont liées à un filonet de pyrite hydrothermale qui traverse l'échantillon.

- (b) Les échantillons du groupe 3. Les **chlorites associées à l'anhydrite** sont typiquement magnésiennes. Celles disséminées dans le sulfate sont des clinochlores (N-134), celles des lits phylliteux (N-71) ou des schistes (N-30a) au contact de l'anhydrite sont nettement plus Mg ($\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg}) = 0.7$) que celles des schistes (0.4 à 0.6).

Bien qu'assez magnésiennes ($Mg/Fe+Mg = 0.6$), les chlorites, disséminées dans l'anhydrite, de N-244 s'intègrent assez mal à cet ensemble ; leur richesse en Si les singularise. Peut-être s'agit-il de chlorites hydrothermales ?

(c) Le groupe 4 ; les **métabasites**. N-59a, métabasite en interlit ($\emptyset = 2$ cm) dans l'anhydrite est riche en pycnochlorites plus ou moins Mg ($Mg/Fe+Mg = 0.6$ à 0.75) ; N-59b, correspond à des phyllites et des albites disséminées dans le sulfate au voisinage de N-59a, les chlorites sont des pennines - clinochlores ($Mg/Fe+Mg = 0.91$ à 0.93).

Par contre, les métabasites des micaschistes (N-136) sont riches en ripidolites.

(d) Au **voisinage de la pyrite** (groupe 5) les chlorites de N-62 et N-63a sont des pycnochlorites semblables à celles liées à la chloritisation de l'échantillon (N-63b). Elles ne diffèrent pas vraiment de celles du groupe 4, sinon par le fait qu'elles sont légèrement plus ferrifères. Il est fort probable que cet enrichissement en Fe ait une origine hydrothermale.

(e) Les pycnochlorites - diabantites de N-155b (groupe 6) sont très semblables aux précédentes ; leur origine semble être la transformation de dolomie en **phlogopitite**. Elles sont toutefois moins Mg ($Mg/Fe+Mg = 0.56$ au lieu de 0.64 à 0.76) que les phlogopites qui leur sont associées. Peut-être correspondent-elles à des transformations d'anciennes phyllites incluses dans le dolomie.

En conclusion :

sur un plan général, le **caractère Mg** apparaît très accentué pour les chlorites liées à l'**anhydrite** qui dérivent vraisemblablement d'**argiles très magnésiennes** dont l'existence caractérise souvent les sédiments évaporitiques.

La comparaison des figures V-5 et V-10 (chlorites hydrothermales) montre que les secondes sont, en général, plus saturées en Si^{IV} que les chlorites méta-sédimentaires.

Les teneurs en F, mesurées sur quelques échantillons, sont semble-t-il légèrement plus élevées dans les chlorites des faciès évaporitiques ; celles en Cl sont toujours voisines de zéro.

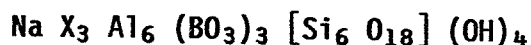
V.1.5 LES TOURMALINES

* A Niccioleta, on rencontre les tourmalines sous deux formes; (a) en grains d'origine détritique (rares) dans les lits quartzofeldspathiques des schistes, (b) en minuscules blastes $\emptyset = 5 \mu$, longueur = 10-15 μ , pour les plus gros) en inclusion dans les micas blancs. Présents dans les schistes communs, ces blastes sont très nombreux dans les faciès associés aux anhydrites et même exceptionnellement abondants dans certains lits de micas blancs interstratifiés. Ces tourmalines zonées, bleu-vert au centre et incolores sur les bords, résistent bien à la chloritisation des schistes, mais pas à leur épidotisation.

* Le tableau V.V présente les analyses disponibles. Elles sont regroupées de la façon suivante.

- 1 - Les tourmalines granulaires **détritiques** (anal. 1).
- 2 - Les tourmalines **néogènes des schistes** (2 à 7).
- 3 - Les cristaux "truffant" les phengites associées à l'**anhydrite** (8 à 13).
- 4 - Les tourmalines **reliques** dans les faciès chloritisés (14 à 16).
- 5 - Les cristaux inclus dans des phengites englobées dans l'**anhydrite** (17).

* Le bore n'étant pas dosé, les calculs des formules structurales, pour 49 valences négatives et en fixant B = 3, ont été effectuées pour la formule générale :



X = Mg, Fe, Mn, Li, Al,...

Les paramètres **dravite**, **schörlite** et **elbaïte** correspondent à la répartition, en %, des cations dans les sites X, respectivement :

$$\text{Dra.} = \text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg}+\text{Al})$$

$$\text{Sch.} = (\text{Fe}+\text{Mn})/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg}+\text{Al})$$

$$\text{Elb.} = \text{Al}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg}+\text{Al})$$

L'examen du tableau V-Vb suffit pour constater que (a) dans les schistes, les tourmalines néogènes relativement alumineuses sont assez équilibrées en dravite et schörlite, (b) dans les associations à anhydrite, sans elbaïte, elles sont très riches en dravite et que cette richesse s'accroît du coeur vers la périphérie des cristaux, (c) dans les chloritites, au contact de la pyrite, les tourmalines reliques sont assez nettement magnésiennes.

En plus de la présence du bore, qui guide leur apparition, les tourmalines néogènes présentent donc des variations de composition, en particulier la teneur en Mg, tout à fait cohérentes avec celles des phyllites.

Quatre dosages de fluor sont insuffisants pour affirmer que les tourmalines associées aux sulfates sont plus fluorées que celles des schistes. Il n'y a pas de chlore.

* L'origine des tourmalines néogènes est liée à l'assimilation, bien connue (Harder, 1970 ; Jarousse, 1978), du bore par les argiles sédimentaires, surtout les illites. Cette assimilation est plus ou moins proportionnelle à la teneur en B des solutions et est considérée comme un bon marqueur de la salinité du bassin.

Lors du métamorphisme, la recristallisation des argiles entraîne l'expulsion des éléments assimilés, B, Na, Fe, Mg, (Ti),..., qui forment les tourmalines in situ. Leur rapport Fe/Mg représente assez bien les conditions chimiques ponctuelles.

L'abondance des tourmalines visualise donc grosso modo la teneur en B des lits phylliteux. Compte-tenu de l'importance réduite (puissance inférieure à 1 mm) des lits micacés riches en tourmalines, on peut affirmer que les teneurs "en roche" sont infimes.

Avec éventuellement des modifications de leur composition chimique, les tourmalines devraient être conservées lors d'un métamorphisme plus intense et servir de marqueur, discret, aux horizons évaporitiques après disparition des sulfates.

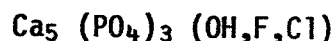
V.1.6 MINÉRAUX DIVERS

* Pour vérifier leur nature et leur composition, quelques analyses ont été faites occasionnellement sur divers minéraux.

Le tableau V-VI présente ces analyses et les structures correspondantes. Nous nous contenterons de les situer rapidement, minéral par minéral.

1 - L'**anhydrite** (analyses 1 à 3), dont on connaît l'importance à Niccioleta. Les analyses et structures ne tiennent pas compte de la présence du Sr qui atteint 3000 à 4000 ppm en roche et certainement plus, ponctuellement.

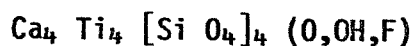
2 - L'**apatite** (analyses 5 à 6), minéral très rare des lits phylliteux. Les cristaux analysés proviennent des interlits de micas blancs de l'anhydrite ; on notera les teneurs élevées en F (7.09 et 6.08 %) et celles très faibles en Cl. La formule générale est :



Comme les tourmalines pour le bore, l'apatite exprime l'expulsion du phosphore et du fluor des argiles.

- 3 - L'**ilménite** (7 à 9), minéral titané le plus abondant que l'on trouve en bâtonnets, parfois très nombreux, dans les lits micacés des schistes. Sa formation résulte de l'expulsion de Ti et Fe lors du métamorphisme des argiles.
- 4 - Le **rutile** (10 à 12), en aiguilles, il remplace l'ilménite dans certains faciès de micaschistes.
- 5 - Le **sphène** (analyses 13 à 15), à l'inverse de l'ilménite et du rutile, est essentiellement d'origine détritique. Il est particulièrement abondant dans les horizons de metabasites dont les teneurs en TiO_2 atteignent 2 à 3 % (cf. tableau III-III).

Les analyses de sphène conduisent à des structures assez éloignées de la structure idéale :



De nombreux éléments peuvent être présents et ne sont pas dosés (cf. V.2.10).

* **Apatite, ilménite, rutile, sphène et zircon** ne sont pas transformés par les événements hydrothermaux et sont intacts dans les skarns où ils soulignent les structures anciennes des roches originelles (cf. V.2.10).

V.2 LES MINÉRAUX DES SKARNS ET LES MINÉRAUX HYDROTHERMAUX

Par définition, les skarns sont des roches composées d'un petit nombre de phases minérales (Phan, 1969). Ceux de Niccioleta ont une minéralogie peu variée.

- Le grenat, le pyroxène, l'épidote et le quartz sont très abondants.
- L'amphibole, la chlorite et la calcite sont fréquentes.
- Le talc et l'adulaire sont sporadiques.
- L'apatite, le rutile, l'ilménite, le zircon, le sphène sont très accessoires ; ils sont hérités des substrats initiaux.

V.2.1 LES GRENATS

* Les grenats des skarns de Niccioleta sont de la famille des **grandites** :



En général les cristaux, qui ont un coeur jaune et isotrope en **andradite** presque pure, deviennent plus alumineux, jaunes pâles à incolores, dans leur partie corticale. Ils présentent alors des **anomalies optiques** de polarisation disposées en lamelles (Verkaeren, 1971 ; p. D). Certains grenats, peu abondants et à tendance tardive, présentent des anomalies optiques en secteurs, souvent combinées avec les précédentes.

* Ayant déjà montré la correspondance entre ces anomalies et la substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} (p. D), nous rappellerons seulement que l'**andradite alumineuse** ne représente qu'une proportion très faible des skarns à grenats, comme le confirment les analyses sur phases séparées du tableau V-VII qui ne dépassent pas 0.53 % en Al_2O_3 .

Toutefois, dans certains skarns **dérivant de roches alumineuses**, existe un grenat, très peu abondant, dont la composition moyenne est plus riche en grossulaire (Gro_{24-40}). Ce grenat peut être associé à l'épidote qu'il corrode parfois.

* Le tableau V-VIII présente les **analyses ponctuelles** de grenats à la microsonde. Le dosage de ce minéral par cette technique pose fréquemment des problèmes qui varient en fonction de l'appareil utilisé (Nancy, Montpellier ou Clermont-Ferrand), et de la lame mince. La balance entre Si et Ca n'est pas toujours parfaitement équilibrée, et de nombreuses analyses conduisent à des formules structurales qui sont loin d'être parfaites, sans que des problèmes d'hydratation en soient à l'origine. Soulignons qu'avec le fer exprimé en FeO , une andradite théorique devrait boucler à 97 % de poids d'oxydes.

Malgré ces problèmes, de nombreuses analyses ont été conservées car ils influent très peu sur le seul point important de la cristallochimie des grenats, c'est à dire la substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} , et son interprétation. La **répartition en andradite, pyrope, spessartine et grossulaire** a été effectuée par la méthode de Rickwood (1968) ; la ligne indexée (%) indique le pourcentage de molécule pure calculée. La figure V-6, diagramme % spess - % and, donne une vision d'ensemble de la composition des grenats.

* Suivant leur provenance les grenats sont rassemblés en **quatre groupes** (Tableau V-III) :

1 - Ceux intimement associés à l'**anhydrite**, qui correspondent au début de la transformation du sulfate (analyses 1 à 4) ; ce sont des **andradites**.

2 - Les grenats des **grenatites massives**, dérivant à priori de l'anhydrite (analyses 5 à 19), globalement un peu plus alumineux (Tableau V-VII), mais dont certaines **zonations corticales** sont assez riches en grossulaire (8).

3 - Se développant dans le **pyroxène**, à partir de ses clivages et de ses plans de macles (23 à 27 , 29 à 35, 37 à 45) ; ces grenats sont semblables aux précédents. Dans la pyroxénite, on trouve également un grenat jaune interstitiel, ou en veinules (analyses 20 à 22, 28 et 36) ; c'est une andradite. Soulignons que les andradites des analyses 37 à 42 proviennent d'une pyroxénite formant des lits boudinés dans l'anhydrite, qui correspondent à d'anciens bancs de dolomie.

4 - Les grenats **dispersés dans les épidotites** (46 à 62) sont peu abondants, mais caractéristiques. En général, grenat et épidote sont séparés. Ils s'associent dans quelques échantillons (analyses 49 à 62). En cristaux subautomorphes, zonés en secteurs, ces grenats sont **très alumineux** ; ils atteignent Gro_{33} (61). On verra plus loin que les épidotes sont alors très ferrifères. Les analyses 46 à 48 correspondent à des grenats tardifs en veinules.

* **L'étude chimique** détaillée des grenats montre donc clairement que la **transformation de l'anhydrite donne de l'andradite** et une grenatite massive très ferrifère. La **fraction grossulaire** ne devient importante qu'en fin de transformation. Soulignons que l'andradite alumineuse qui forme, en général, le cortex des cristaux de grenat se développe parfois sous forme de veinules de recristallisation de l'andradite initiale (33 est une recristallisation de 34 et 35).

De la même manière, les grenats qui se forment aux dépens du pyroxène sont d'abord très ferrifères et ensuite plus alumineux. Peut-être sont-ils globalement plus alumineux que les précédents ? Ce n'est pas certain.

Seuls les **grenats disséminés dans certaines épidotites** sont globalement riches en grossulaire ; jusqu'à 40 % environ.

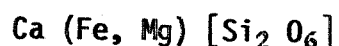
L'évolution des compositions des grenats souligne le comportement de l'aluminium au cours de la métallogenèse ; aAl_t est longtemps restée très faible, sauf évidemment dans les roches alumineuses, et ce n'est qu'à la fin du processus qu'elle devient importante. Pourquoi ?

On distingue également la présence d'une phase métasomatique tardive, mineure, à faible activité de Al qui produit des veinules à andradite, calcite, quartz et hématite recoupant les skarns.

Soulignons pour terminer la teneur en Mn toujours très basse de tous ces grenats.

V.2.2 LES PYROXENES

* Qu'ils soient sous forme de cristaux microscopiques ou en lattes de 30-40 cm de longueur, tous les pyroxènes analysés appartiennent à la famille **diopside - hédénbergite** (figure V-7, diagramme Ca-Fe-Mg) :



Toutes les analyses sont présentées dans le tableau V-IX, avec les formules structurales et les répartitions en **hédénbergite, johansénite et diopside** correspondantes.

Suivant leur origine, les échantillons sont rassemblés en **six groupes** :

- 1/- Pyroxènes inclus dans l'**anhydrite** (analyses 1 à 4).
- 2/- **Pyroxénite massive** à grain plus ou moins fort (5 à 13).
- 3/- Pyroxénite à **pyrite** (14 à 30).
- 4/- **Grenato-pyroxénite** (31 à 37).
- 5/- Epidotites à **pyroxènes** (38 à 55).
- 6/- Microcristaux inclus dans la **pyrite** (56 à 59).

L'analyse (60) correspond à une analyse par voie humide sur phase séparée du pyroxène de l'échantillon N-175-18.

* La composition des groupes montre clairement que : (a) les pyroxènes du groupe 1 sont **typiquement magnésiens** (hed_{20-30}), (b) ceux du groupe 6 sont, au contraire **ferrifères** (hed_{58-75}), (c) les

groupes 2 à 5 présentent grosso - modo la même dispersion des compositions (hed₃₀ à hed₆₅ environ), (d) la composition des pyroxènes est très variable à l'échelle de la lame mince (analyses 47 à 55), comme à celle du cristal (40 à 42 et 48, 53, 54), mais, à l'inverse des grenats et des épidotes, **les pyroxènes ne présentent aucune zonation visibles**, bien que leur centre soit, en général, plus magnésien que leur bordure.

Exception faite de l'analyse 58, les teneurs en Al sont toujours extrêmement faibles.

Les pyroxènes, comme tous les minéraux et toutes les roches de Niccioleta, sont **très pauvres en manganèse**. La johansénite dépasse rarement 3 %. La valeur à 5 % (analyse 38) correspond à une "trainée" recoupant de manière quelconque un cristal de pyroxène. Cette pauvreté en Mn contraste fortement avec la richesse en johansénite des pyroxènes du gisement voisin de Valle del Temperino (p. D, tableau III, analyse 48 ; Corsini et al., 1980).

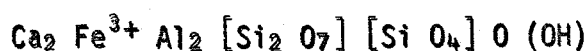
Peut-être les gîtes encaissés dans la couverture sont-ils plus riches en Mn que ceux du socle ? Il faudrait le vérifier.

Soulignons pour terminer le caractère légèrement **sodique** de tous les pyroxènes, marque de la nature des fluides minéralisateurs.

V.2.3 LES EPIDOTES

* Toutes les épidotes de Niccioleta sont d'**origine métasomatique ou hydrothermale**. Leur composition est voisine de l'épidote s.s.

(Ps₃₃ ; Ps = $100 \times \frac{\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}}{\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+} + \text{Al}_{\text{VI}}}$) :



Il y a toutefois des variations importantes du taux de substitution $\text{Fe}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{VI}}$

Le tableau V-X présente les 54 analyses à la micro-sonde dont nous disposons.

Les **formules structurales, calculées sur 8 cations**, ne bouclent pas toujours idéalement. Ceci est attribué, en partie, au fait que certains éléments ne sont pas dosés. Principalement **Sr qui atteint 2000 à 3000 ppm** dans les épidotites et vraisemblablement beaucoup plus dans certaines mesures ponctuelles.

Avec Fe exprimé sous forme de FeO, et sans le dosage de H₂O, une épidote stoechiométrique donne une analyse bouclant vers 95 %.

* Presque tous les cristaux d'épidote, souvent sub-automorphes, sont zonés ; incolores au centre et jaunés à la périphérie.

Cette zonation marque l'accroissement progressif de X_{Fe}^{Ep} (ou Ps) au cours de la cristallisation (analyses en coupes 19 à 22, 24 à 27), et souligne l'affaiblissement progressif de aAl du milieu.

Les épidotes englobent de nombreuses inclusions ferrotitanées, héritage intact des phyllites des schistes.

* Sur le tableau V-X, les épidotes sont regroupées de la façon suivante :

- 1 - Epidotes marquant le **commencement** de la transformation des phyllites des schistes. Les analyses 1 à 3 proviennent de lits phylliteux épidotisés, dans l'anhydrite, (4) à (9) de schistes au début de leur transformation. Ces épidotes sont **très alumineuses** ; particulièrement (7) qui est le tout premier terme qui apparaît.
- 2 - les analyses 10 à 35 proviennent d'**épidotites massives** ; noter l'évolution zonaire de la composition des cristaux. Cette composition varie entre Ps_{28,9} et Ps_{40,3} pour la lame N-27.
- 3 - Quelques épidotes sont **hydrothermales** ; interstitielles ou en filonnets (analyses 36 à 38).

- 4 - Rarement, des **skarns mixtes**, développés dans les schistes, associent un grenat très alumineux (tableau V-VIII, anal. 49 à 62) et des épidotes très ferrifères (tableau V-X ; anal. 39 à 46). Les observations conduisent à admettre qu'il y a équilibre entre les phases And_{60-61} et Ps_{38} environ. Les analyses 45 et 46 correspondent à des épidotes incluses dans le grenat.
- 5 - Les épidotes des analyses 47 à 54 sont directement **associées à la pyrite**. Elles ne sont pas anormalement ferrifères sauf (53) et (54) qui sont des micro-inclusions dans la pyrite, associées aux pyroxènes ferrifères des analyses 57 à 59 du tableau V-IX.

* En résumé, les épidotes des skarns de Niccioleta présentent des **termes très ferrifères** (Ps_{35} à Ps_{42}), assez peu fréquents dans la nature où elles dépassent peu Ps_{33} . En accord avec la zonalité des cristaux, les premiers termes, dérivant des phyllites par métasomatose, sont assez alumineux. A l'inverse ceux associés à la pyrite et au grenat sont très ferrifères.

Bien que cet élément n'ait pas été dosé à la microsonde, nous pouvons affirmer, compte-tenu des analyses en roche totale et sur phase séparée (analyse du tableau V-Xb), que les **teneurs en Sr** des épidotes de Niccioleta sont très élevées.

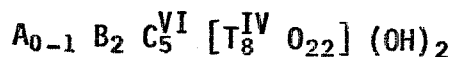
V.2.4 LES AMPHIBOLES

* Les amphiboles rencontrées à Niccioleta ont **trois origines**. La plupart résultent de la transformation **hydrothermale tardive**, localisée et plus ou moins intense, des pyroxènes. D'autres, également tardives, se forment par **transformation de la dolomie** épargnée par la métasomatose précoce ; elles sont peu abondantes. Les dernières, rares, sont **vraisemblablement précoces** et dues à la métasomatose de la dolomie disséminée dans l'anhydrite en avant du front de métasomatose du sulfate.

Quantitativement, seules celles dérivant du pyroxène ont une réelle importance, sans toutefois former des skarns à amphiboles bien individualisés.

* Les amphiboles sont souvent très fibreuses ce qui a posé de nombreux problèmes analytiques ; plus de 50 % des analyses ont été éliminées. Parfois, les fibres sont organisées en micro-cristaux hétérogènes. Souvent très courtes, elles sont enchevêtrées en un véritable "feutrage" microscopique ; alors, seule la diffraction des rayons-X permet de distinguer l'amphibole du talc. Ces deux minéraux sont parfois associés.

Les analyses à la microsonde sont présentées sur le tableau V-XI, et quelques analyses chimiques sur phases séparées sur le tableau V-XII. Les **formules structurales** sont calculées sur la base de la formule générale des amphiboles calciques (Leake, 1978) :



La répartition des cations a été calculée suivant la procédure proposée par Essene et Valley (1980), qui permet de calculer la répartition $Fe^{2+} - Fe^{3+}$. La nomenclature de Leake (1978) a été adoptée (figure V-8) ; le coefficient **mg** correspond à $Mg/(Mg+Fe^{2+})$.

* Les amphiboles des skarns appartiennent à la série **trémolite - ferro-actinolite**.

Les analyses 70 à 72 (tableau V-XI) ne proviennent pas des skarns ; ce sont des **amphiboles métamorphiques des micaschistes** à biotite situés en aval du gisement. Elles ont été étudiées précédemment. Ce sont, rappelons-le, des hornblendes à tendances tchermackitiques et sodiques (anal. 70, 71) et des hornblendes actinolitiques (72).

Pour les autres, les **teneurs en Al, Mn et Na sont très basses**, par contre la substitution $Mg - Fe^{2+}$ varie dans de larges proportions et se corrèle bien avec l'origine des échantillons. Suivant celle-ci nous les avons séparés en huit groupes.

- 1 - Les amphiboles en aiguilles dans l'anhydrite (1 à 9) ; elles proviennent de la transformation précoce des cristaux de dolomite disséminés en avant du front de grenatification ou de pyritisation du sulfate. Elles sont équivalentes aux pyroxènes du premier groupe. Comme eux (Hed_{20-30}) elles sont **très magnésiennes** ($Mg/Fe+Mg = 0.69$ à 0.84 , actinolites-Mg), sans Al et très calciques.
- 2 - Précoces ou tardives, des amphiboles en touffes radiées marquent le début de la transformation de la **dolomie massive** (10 à 19) et analyses 2 et 3 (tableau V-XII). Sans Al, très riches en Ca, ce sont des actinolites-Mg et des trémolites.
- 3 - La transformation tardive des pyroxènes donne des actinolites et ferro-actinolites (analyses 20 à 39) présentant des variations importantes de $Mg/Fe+Mg$. Peu alumineuses, elles sont parfois assez pauvres en Ca (figure V-9 et anal. 1, tableau V-XII). Leurs compositions, assez hétérogènes, reflètent, semble-t-il, assez fidèlement la composition des pyroxènes qu'elles remplacent.
- 4 - Semblables aux précédentes, les actinolites et ferro-actinolites, qui remplacent les **pyroxènes des épidotites**, sont toutefois un peu plus alumineuses (analyses 40 à 46) (cerclées sur la figure).
- 5 - Aux associations à **épidotes - grenats** sont liées des actinolites et ferro-actinolites (analyses 47 à 58), remplaçant les pyroxènes.
- 6 - Les **amphiboles néoformées** (59 à 61), ferro-actinolites et actinolites moyennes, ont une charge alumineuse variable et sont assez calciques.
- 7 - Dérivant de pyroxènes ferrifères, les amphiboles **associées à la pyrite**, qui contient des inclusions d'épidote

et pyroxène (62 à 69), sont des actinolites-Fe, avec peu d'aluminium.

- 8 - Les analyses 70 à 72 correspondent aux amphiboles **d'origine métamorphique** dont la composition a déjà été discutée.

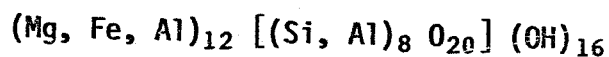
Ce qui apparaît le plus important, c'est que la composition des amphiboles, comme celle des autres minéraux, reflète bien, mais avec plus de sensibilité, la composition du milieu de cristallisation. Dans la dolomie, et plus encore dans l'anhydrite, elles sont très magnésiennes. Avec les oxydes et sulfures de fer elles sont ferrifères. Leur contenu en Al dépend aussi clairement de leur environnement.

V.2.5 LES CHLORITES

* Les chlorites, primaires ou secondaires, constituant important, bien que plus ou moins abondants des schistes, ont été étudiées en V.1.4.

On s'intéresse ici aux **chlorites d'origine hydrothermale** associées aux skarns. Sporadiques, elles sont très accessoires et plutôt tardives.

* Les analyses disponibles sont présentées sur le tableau V-XIII. Les formules structurales sont calculées sur la base de 56 **valences négatives** pour la structure générale :



Mn restant très faible, le coefficient Mg/Mg+Fe différencie bien les chlorites. Ce sont toutes des chlorites alumineuses au sens de Oinuma et al. (1972). Nous les présenterons suivant la terminologie de Hey (1954) ; figure V-10.

* La composition des **chlorites** varie de manière assez importante en fonction de leur environnement de formation. Nous les avons rassemblées en **quatre groupes**.

- 1 - Les chlorites **hydrothermales dans l'anhydrite** (analyses 1 à 3); elles poussent en peigne contre les lits phylliteux interstratifiés dans l'anhydrite. Elles polarisent dans les gris, ce sont des ripidolites-Mg voisins des clinochlores. Associées à des lits phylliteux, Ces chlorites sont **très alumineuses**, mais également **très magnésiennes** comme la plupart des minéraux associés à l'anhydrite. Soulignons que, bien qu'elles soient typiquement hydrothermales, leur composition ne se distingue pas notablement de celle des chlorites métamorphiques des lits phylliteux (tableau V-IV ; anal. 29 à 38).
- 2 - Les chlorites en **sphérules et gerbes dans la dolomie**. On suppose seulement que leur origine est hydrothermale ; peut-être sont elles seulement héritées. Les analyses 4 à 9 montrent qu'elles sont extrêmement magnésiennes, comme on pouvait s'y attendre. Ce sont des clinochlores et pennines.
- 3 - Dans les **épidotites**, les chlorites sont quelquefois assez abondantes. Souvent interstitielles, elles proviennent parfois de l'altération de l'épidote. Les analyses 10 à 14 correspondent à des chlorites dérivant d'épidote, (15) à une chlorite interstitielle du même échantillon. Ce sont des diabantites assez ferrifères (figure V-5).
- 4 - Des chlorites **associées au grenat** ; (16) et (17) sont interstitielles, et tardives, dans un skarn à grenat ; (18) et (19) proviennent de l'altération du grenat. Les premières sont des brunsvigites, les secondes des pennines.

* L'étude des **chlorites hydrothermales** est, volontairement, sommaire et l'on ne peut pas en tirer des conclusions génétiques définitives. Manifestement, en multipliant les analyses, on obtiendrait un

assez grand nombre de variétés de chlorites et une détermination précise de leur répartition. D'ores et déjà leur composition semble nettement guidée par l'environnement où elles se forment. Comme au cours de la sédimentation et du métamorphisme, les chlorites apparaissent comme des marqueurs très fins, mais trop rares à Niccioleta, de leur milieu de formation.

Comme, par ailleurs, les données thermodynamiques sur les chlorites sont inexistantes, nous n'avons pas poussé plus loin les investigations.

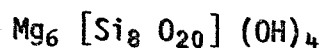
V.2.6 LE TALC

* Le talc est, à Niccioleta, un minéral très accessoire et tardif de certains skarns. On le rencontre dans **deux types** de roches :

1 - Le **premier** est une **association à talc - magnétite** formant une roche massive vert-noirâtre en amas localisés et sans continuité latérale. La magnétite, en cristaux sub-auto-morphes, parfois très abondante - c'est le cas de l'échantillon dont le talc a été analysé -, est disséminée dans une matrice de talc microcristallin.

2 - Le **second**, plus rare encore, se situe au **front de transformation de la dolomie en pyroxène**. Tardivement ces deux minéraux ont parfois été transformés en talc, avec pour le second un passage par l'actinolite-Mg dont on détecte la présence en diffraction-X (à moins que l'amphibole soit une zone métasomatique précédant celle à pyroxènes.

* Le tableau V-XIV présente les analyses de talc et les formules structurales correspondantes calculées, pour **44 valences négatives**, pour la structure idéale :



Aucune analyse de talc de l'association à magnétite n'est présentée dans le tableau ; en raison de la mauvaise qualité du polissage de ces roches, aucune analyse ne donne un total acceptable. Ce talc appartient à la **série talc - minnesotaïte** (Forbes, 1969 & 1971) avec un rapport $Fe/Fe+Mg$ de l'ordre de 0.28 à 0.29.

Les conditions P-T de formation de l'association magnétite - talc-Fe peuvent être estimées précisément (Forbes, 1971) si l'on arrive à fixer la valeur de fO_2 .

Il est vraisemblable, compte-tenu de la position spatiale des amas, que ce sont des **reliques de dolomie** qui en sont à l'origine.

Les analyses présentées proviennent de l'association du **deuxième type** ; (1) et (6) correspondent à une transformation de dolomie, les autres analyses à celle de pyroxène ou d'amphibole.

Ces talcs semblent, en moyenne, moins ferrifères ($Fe/Fe+Mg = 0.12$ à 0.28) que les précédents. Leurs structures sont encore imparfaites ; l'expulsion de Ca est loin d'être totale et certains termes (10 et 13) pourraient presque être présentés comme des amphiboles faiblement calciques (pas d'ambiguïté cependant en diffraction-X, cf. ci-dessous), alors que d'autres, (10) par exemple, sont typiquement des talcs-Fe. Ces résultats confirment ceux de la diffraction-X et ceux des analyses sur phases séparées (Tableau V-XV).

Diffractogrammes-X :

Les diffractogrammes donnent sans ambiguïté une structure de **talc-Fe** avec, essentiellement :

(1) le pic le plus intense ¹⁰⁰ entre 9.40 Å et 9.50 Å (9.34 Å pour le talc-Mg [A.S.T.M. 13-558 & 19-770] jusqu'à 9.60 Å pour la minnesotaïte [A.S.T.M. 17-506]), alors que le pic correspondant des amphiboles (intensité) est situé à 9.30₂₅ à 9.21₅ pour l'anthophyllite [A.S.T.M. 9-455 & 16-401], 9.12₅₀ pour la cummingtonite [A.S.T.M. 17-524] et 9.15₂₀ à 9.21₅₀ pour la grunerite [A.S.T.M. 17-745 & 17-725],

(2) et pas de pic majeur entre 8.26 Å et 8.33 Å, pic typique des structures d'amphiboles : 8.26₅₅ à 8.33₇₀ pour l'anthophyllite [A.S.T.M. 9-455 & 16-401], 8.30₁₀₀ pour la cummingtonite [A.S.T.M. 17-524] et 8.33₁₀₀ pour la grunerite [A.S.T.M. 17-745 & 17-725],

V.2.7 L'ADULAIRE

* L'adulaire, associé à la calcite, est assez fréquent dans les épidotites où il reste très accessoire.

Il semble qu'il existe, dans les schistes, une **auréole d'adularisation** diffuse entourant le gisement. Cette auréole est mal connue ; les travaux miniers s'éloignent rarement des lentilles d'anhydrite, pyrite et skarns, surtout en direction transversale.

L'adulaire se présente soit en **veinules microscopiques** recoupant la structure des schistes, soit en **imprégnation** dans les lits phylliteux des schistes - il s'agit alors d'une transformation de la muscovite -, soit en cristaux automorphes interstitiels dans l'épidotite.

* Les analyses d'adulaire sont présentées dans le tableau V-XVI. Non dosés à la microsonde le **baryum** et le **rubidium** apparaissent clairement liés à l'adulaire dans les analyses en roche totale de schistes et d'épidotites (tableaux III-I et IV-III) ; Ba atteint 1000 à 2000 ppm, Rb va jusqu'à 400 ppm. Ces valeurs expliquent, au moins en partie, pourquoi (K + Na + Ca) n'atteint pas 4 dans les formules structurales.

Soulignons l'abondance relativement forte de Na en solution solide, jusqu'à Ab₆.

L'analyse 4 conduit même à Or₇₃ - Ab₂₇ ce qui est surprenant, sans que l'on puisse incriminer ni la qualité de l'analyse, ni la qualité de la lame. Ce cristal d'adulaire se trouve dans **une situation**

très particulière : il est associé à de l'épidote (analyse 1, tableau V-XV) résultant de la transformation d'un très fin lit phylliteux dans l'anhydrite massive. La cristallogénèse de l'adulaire à basse pression et basse température ne permettant pas des solutions solides supérieures à Ab_{14} environ (Smith, 1974), l'analyse peut correspondre à un impact de la microsonde (réglée pour un balayage sur une petite surface) sur une **crypto-perthite**, de telles structures sont fréquentes dans ce l'adulaire d'après Smith (1974).

V.2.8 LA CALCITE

* La calcite est le carbonate présent dans les skarns et la minéralisation de Niccioleta (cf. tableau V-XVII).

Elle y apparaît sous diverses formes :

- 1 - **Interstitielle dans les épidotites** (analyses 1 à 3), elle est associée à l'adulaire, à la chlorite et au quartz. Quelquefois, elle y forme de grandes plages incluant les épidotes ; elle n'est donc pas toujours tardive, elle était stable lors de la métasomatose.
- 2 - **En micro-inclusions dans le pyroxène** (4), elle marque le début d'une calcitisation tardive des skarns (5) qui aboutit à de grandes plages de carbonate contenant des inclusions relictuelles d'amphibole ou de pyroxène.
- 3 - **Associées au grenat** (analyse 6), la calcite n'est pas toujours tardive.
- 4 - **En veinules** dans presque toutes les roches, et en cristaux dans certaines géodes.
- 5 - La calcite forme enfin une importante **association avec la pyrite** que l'on trouve fréquemment sur quelques décimètres de puissance dans la frange sommitale des lentilles minéralisées, particulièrement dans le chantier Nord de la mine.

Le tableau V-XVIII présente quelques analyses chimiques de ces calcites.

Peu abondante, la calcite est donc présente au cours de toutes les phases métasomatiques et hydrothermales. Il convient de souligner sa faible teneur en Mn.

V.2.9 LE QUARTZ

C'est un minéral ubiquiste des roches métasomatiques et hydrothermales de Niccioleta. Sous forme calcédoine, la silice est également présente dans certaines géodes, où les cristaux de quartz hyalin sont par ailleurs fréquents.

Nous n'en présenterons pas d'analyses, bien que, trop souvent à notre goût, lors d'analyses à la microsonde de minéraux fibreux, nous ayons pu vérifier sa pureté.

V.2.10 MINERAUX ACCESSOIRES DIVERS

* L'apatite, le rutile et le sphène (tableau V-XIX) ne sont pas à proprement parler des minéraux métasomatiques ou hydrothermaux. Avec l'ilménite et le zircon, ils sont hérités des roches méta-sédimentaires et englobés par les minéraux des skarns.

Ilménite, rutile et zircon proviennent des schistes et se retrouvent dans les épidotites.

Le sphène, originellement abondant dans certains lits de metabasites, permet de les repérer aisément après épidotisation.

A côté des apatites détritiques, il existe également des apatites néogènes, très rares, dans certains faciès originellement carbonatés transformés en pyroxénite ou amphibolite.

* Les analyses de sphènes (4, 5, 6) sont loin d'être idéales ; de nombreux éléments - Zr, V, Ta, Nb, Gr, Gd, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Er, Y, P, Th - peuvent être présents (Deer et al., 1975) à des teneurs parfois élevées, et ne sont pas dosés.

* La **sidérite** existe en cristaux millimétriques dans certaines géodes.

V.2.11 LES MINERAUX SIGNALES

Quelques minéraux ont été signalés dans les skarns de Niccioleta et n'ont pas été retrouvés au cours de cette étude. Nous nous contenterons d'en compiler les données originelles.

* L'**ilvaïte** - $\text{Ca Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} [\text{Si}_2 \text{O}_7] \text{O} (\text{OH})$ - signalée, avec des réserves, par Halbani (1976) dans trois échantillons. Son absence distingue Niccioleta des skarns voisins de Valle del Temperino (Campiglia Marittima) et de Capo Calamita (Isola d'Elba) où ce minéral est extrêmement abondant.

* La **guildite** - signalée par Halbani (1976). Sa formule correspondant à $(\text{Cu}, \text{Fe}^{2+})_3 (\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4 (\text{SO}_4)_7 (\text{OH})_{4.15} \text{H}_2\text{O}$ (Lausen, 1928).

* La **wollastonite** - Ca Si O_3 - (Halbani, 1976).

V.2.12 AUTRES MINERAUX HYDROTHERMAUX, non métalliques

* Le **gypse** - $\text{Ca SO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ -, en gros cristaux limpides, prismatique ou tabulaires, dans les géodes de l'anhydrite et de la pyrite et en veinules dans l'anhydrite.

* La célestite - Sr SO_4 -, en petits cristaux prismatiques associés au gypse dans quelques géodes.

* Le soufre natif - S -, en cristaux automorphes, centimétriques associés aux deux minéraux précédents.

V.3 LES MINERAUX METALLIQUES

Les minéraux métalliques de Niccioleta participent à deux types de paragenèses :

- celle à **pyrite** est la seule qui soit exploitée, de la magnétite, de l'hématite et de la pyrrhotite lui sont associées ; le minerai est massif, sans gangue, si l'on excepte quelques associations à calcite, et de rares filonets de quartz tardif,

- les "**solfuri misti**" (blende, pyrite, galène, chalcoprite \pm cuivres gris), à gangue de calcite + quartz, forment une minéralisation tardive dont les gisements sont distincts des amas de pyrite.

Le tableau V-XX présente des analyses de pyrite et de magnétite, qui sont données à titre indicatif. Elles présentent peu d'intérêt d'autant que réalisées à l'aide d'un programme de calcul adapté aux silicates, elles sont incomplètes et d'une précision faible.

V.3.1 LA PYRITE

Les principales caractéristiques structurales et chimiques de la pyrite ont été détaillées dans la publication D ; on en rappellera seulement l'essentiel, en fournissant quelques détails complémentaires.

* La pureté du minerai massif, c'est à dire l'absence de gangue, est l'une des conditions impératives pour que la pyrite, dont la valeur est très faible, soit exploitable, sinon rentable.

Cette pureté se retrouve à l'échelle minéralogique puisque la composition est très proche de FeS_2 . Des essais semi-quantitatifs par fluorescence-X (Ecole de Mines de Saint Etienne) ont permis de vérifier que peu d'autres éléments y sont à l'état de traces.

* La taille des cristaux de pyrite est extrêmement variable ; elle atteint 40 cm pour certains cristaux en cubes des géodes.

La cassure des gros cristaux montre très nettement une **structure zonée** suivant [100], structure que l'on retrouvera en microscopie (cf. V.3.1.1). La pyrite massive est constituée par la juxtaposition de cristaux xénomorphes.

V.3.1.1 Structure cristalline

* Trois unités distinctes peuvent-être mises en évidence dans les cristaux de pyrite, par oxydation épitaxique sur section polie (Arnold, 1973).

Unité 1 : un globule microcristallin central (Arnold, 1973, fig. 1), rarement présent d'après nos observations puisque reconnu dans quatre cristaux seulement pour environ 150 sections polies. Cette unité représente, lorsqu'elle existe, une **proportion infime du volume** des cristaux.

Unité 2 : une zone intermédiaire, très développée, à **zonations de croissance** régulières (plans [100] et [111], fig. V-11). La limite périphérique de cette unité, avec l'unité 3, est marquée par une **surface de corrosion** irrégulière qui coupe les bandes de croissance.

Unité 3 : cette unité corticale, homogène et sans zonations, débute à la surface de corrosion (fig. V-11).

Les unités 2 et 3 contiennent de rares **micro-inclusions de pyrrhotite** et englobent quelquefois des micro-cristaux de pyroxène ou/et d'épidote, parfois de l'hématite (fig. V-11).

* La signification de ces trois unités a été discutée (p. D); on en rappellera quelques faits importants concernant leur genèse.

(1) **L'unité 1 à structure framboïdale** peut être interprétée comme une relique de pyrite sédimentaire (Arnold, 1973 ; Natale, 1974), mais il existe également des framboïdes dans les gîtes hydrothermaux (Rickard, 1970 ; Arnold, 1981). Leur existence dans les amas de Gavorrano (Arnold, 1973 ; Dallegno et al., 1981), qui peuvent difficilement être assimilés à des amas stratoïdes (Arisi-Rota et Vighi, 1971), leur rareté, à l'inverse, dans les corps minéralisés stratoïdes de Niccioleta - qui sont dans cette optique à priori les moins remaniés - fait douter de l'origine sédimentaire de ces framboïdes (p. D). Quoi qu'il en soit, la quantité de pyrite que représente cette unité 1 à l'échelle du gisement, est très faible.

(2) **L'unité 2**, également présente dans les pyrites filonien-nes, dans celle des "solfuri misti", et qui englobe par ailleurs des silicates de skarns, apparaît clairement comme le résultat de la **cris-tallisation hydrothermale centrifuge** du sulfure syn- à post-skarns.

(3) **L'unité 3** marque une **recristallisation centripète** momentanée et partielle de la pyrite en pyrrhotite (Arnold, 1973). Elle est liée à une diminution sporadique de fS_2 au cours d'un épisode tardif de la formation des skarns ; cette unité contient parfois en inclusion de nombreux micro-cristaux de silicates (fig. V-11) qui sont clairement synchrones du sulfure.

V.3.1.2 Contenu Ni - Co

* Compte-tenu de ce qui vient d'être dit, il est bien évident que toute analyse **non ponctuelle** de la pyrite correspond à une analyse

globale des trois unités. C'est à dire que la composition de l'unité 1 a une influence quasiment négligeable. Les analyses de Ni et Co, comme celles des isotopes de S, fournissent donc la composition moyenne des unités 2 et 3, unités hydrothermales.

* La teneur en Ni et Co des pyrite de Niccioleta et des autres gîtes toscans, a été étudiée par Bralia et al. (1979).

Pour Niccioleta :

146 < Co < 715	moyenne 363 ppm,
24 < Ni < 41	moyenne 29 ppm,

d'où un rapport Co/Ni réparti entre 5.0 et 27.5 ppm.

Les gîtes de Toscane se répartissent en deux groupes, l'un à $1 < \text{Co/Ni} < 5$ correspondant aux gisements plus ou moins filoniens, l'autre avec $12 < \text{Co/Ni} < 22$ constitué par les gros amas stratoïdes (Niccioleta, Campiano) ou pas du tout stratoïdes (Gavorrano).

* En se basant sur une bibliographie détaillée de la signification du rapport Co/Ni, Bralia et al. (1979) donnent une interprétation prudente.

Ils assimilent le premier groupe aux gisements hydrothermaux : Co/Ni = 1.17 en moyenne, mais avec une variance très forte entre les gisements et entre les provinces métallogéniques.

Ils rattachent le second groupe aux "massive sulphide and volcano-exhalative mineral deposit" (Price, 1972) pour lequel Co/Ni varie de 5 à 50. Ce groupe rassemble en fait des minéralisations d'origines très variées que leur rapport Co/Ni ne permet pas de distinguer. C'est en se basant sur la présence des metabasites dans l'encaissant que ces auteurs proposent une origine volcano-exhalative des minéralisations.

* Diverses critiques ont été apportées dans la publication D. La plus importante découle du premier alinéa de ce paragraphe ; pour les unités 2 et 3, de toutes façons d'origine hydrothermale, le rapport Co/Ni représente-t-il celui des éventuelles minéralisations primaires originelles, effet Rayleigh ou non (Arnold, 1981) ? D'autre part, les metabasites sont rares et sans lien évident avec la minéralisation.

Le rapport Co/Ni reflète plutôt l'**homogénéité des conditions hydrothermales** à l'échelle régionale à une époque où le champ géothermique s'est étendu, ou a migré, de l'île d'Elbe jusqu'au continent.

V.3.1.3 Composition isotopique du soufre

* Sous l'impulsion de G. Cortecci (Cortecci et al., 1980, 1981, 1983a, 1983b, 1983c ; Corsini et al. 1980 ; Tanelli et Lattanzi, 1981), ont été publiés les résultats de divers travaux concernant la composition isotopique du S des **sulfures et sulfates** de Niccioleta et des autres gîtes de la Maremma.

Ces études, qui cherchent à déterminer l'origine du S des diverses minéralisations buttent, à notre avis (p. D), sur le même point que les analyses de Co et Ni : les analyses ont porté sur des pyrites remaniées (les unités 2 et 3 prédominent fortement) ; les compositions ne représentent pas celle de l'éventuelle pyrite primaire (unité 1).

* Les pyrites des Monts Metallifères ont des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ très homogènes (+9.0 ‰). A Niccioleta, les amas associés à l'anhydrite ($\delta^{34}\text{S} = +9.9 \pm 0.9$ ‰) ne se différencient pas des minéralisations filoniennes ($\delta^{34}\text{S} = +9.9 \pm 0.4$ ‰).

L'anhydrite ($\delta^{34}\text{S} = +14$ à $+16$ ‰) n'est pas en équilibre isotopique avec la pyrite ; cet équilibre nécessiterait des températures supérieures à 800°C (Ohmoto et Rye, 1979).

Soulignons encore que ces $\delta^{34}\text{S}$ concordent mal avec ceux cités par Arnold (1981) pour Niccioleta : $+6.76$ ‰

pour la pyrite et +20 ‰ pour l'anhydrite associées aux micaschistes. L'écart est considérable.

V.3.1.4 Rappels sur la genèse

Nous ne réitérerons pas ici la discussion de la publication D ; qu'elles en sont les principales conclusions ?

- 1 - Les unités 2 et 3 des cristaux de pyrite, **synchrones des skarns**, sont d'origine hydrothermales.
- 2 - Les teneurs en Co et Ni, la composition isotopique de S, représentent la composition de ces deux unités et reflètent les conditions physico-chimiques de leur genèse en soulignant son **caractère polyphasé**. Les données chimiques montrent l'uniformité de ces paramètres à l'échelle régionale.
- 3 - Les arguments concernant l'**existence de minéralisations sédimentaires** de pyrite ont tous été réfutés (p. D).

La possibilité de pré-concentrations de pyrite associées aux strates existe, mais n'est pas démontrée.

- 4 - Que l'on envisage une genèse purement hydrothermale et métasomatique, où le couplage de processus syn- et épi-génétiques, l'**importance prise par les processus hydrothermaux** est bien établie.

Plutôt que de spéculer sur des processus métallogéniques incertains, et en attendant qu'ils soient prouvés, nous axerons notre modélisation sur l'**action métallogénique des fluides géothermiques** (p. E), étant entendu qu'eux seuls permettent des accumulations de pyrite d'intérêt économique. La potentialité métallogénique éventuelle

de la série sédimentaire apparaît secondaire vis à vis de l'action minéralisante des fluides dont les circuits de circulation fixent la localisation et l'extension des minéralisations. Au moins dans le cas de Fe et de S, la nature et la situation de la source ne semblent pas constituer une indication métallogénique majeure.

V.3.2 LA PYRRHOTITE

Sur les figures elle sera souvent désignée sous le sigle de (Po), afin d'éviter toute confusion avec la pyrite (Py).

V.3.2.1 Gisements et pétrologie

* La pyrrhotite est peu abondante à Niccioleta. Elle forme essentiellement de rares et **très fines micro-inclusions** dans la pyrite (unités 2 et 3) ; celles de l'unité 3 peuvent correspondre à des reliques de la transformation momentanée de la pyrite.

* Dans le chantier Nord, au niveau N-159, de la pyrrhotite massive remplit une cassure (N-S, pendage W, puissance 60 cm) qui recoupe les micaschistes et l'anhydrite, et probablement la pyrite massive. Ce **filon** aux épontes peu nettes, est connu seulement en deux points voisins, sur une surface très réduite ; il paraît tardif par rapport aux skarns à pyroxène.

Cette pyrrhotite (échantillons N-109c et N-111) contient de nombreuses micro-inclusions de chalcoppyrite et quelques unes de pyrite. La transformation des carbonates en talcite et la chloritisation locale des micaschistes plus ou moins épidotisés, accompagnée d'adulaire, semblent liées à cette minéralisation sans continuité latérale.

V.3.2.2 Cristallographie

* Halbani (1976) a effectué une **étude diffractométrique** détaillée de la pyrrhotite de deux échantillons (éch. 22a et 22c) pour lesquels la séparation a pu être effectuée. L'auteur ne donne ni la localisation de ces échantillons, ni la nature de cette pyrrhotite.

Du fait que l'échantillon a subi une séparation, nous supposons qu'il s'agit de pyrrhotite massive plus ou moins équivalente à celle du N-159 décrite ci-dessus.

La diffractométrie vise la détermination indirecte de la **composition du sulfure dans un but géothermométrique** (Kullerud, 1960 ; Arnold, 1962 et 1969 ; Toulmin et Barton, 1964 ; Morimoto et al., 1975 ; Craig et Scott, 1974).

Les mesures portent sur le pic [102] de la **pyrrhotite hexagonale** ; pic qui se dédouble ([408] et $\overline{[408]}$) dans le cas de la **pyrrhotite monoclinique 1C**.

Le calcul du **pourcentage atomique de Fe** s'effectue par la formule ci-dessous (Yund et Hall, 1969) :

$$\% \text{ at. Fe} = 45.212 + 72.86 (d_{102} - 2.0400) + 311.5 (d_{102} - 2.0400)$$

Résultats : la pyrrhotite analysée par Halbani est un mélange de la forme monoclinique et de la forme hexagonale, soit pour la structure générale **Fe_{7+x} S₈** :

Ech. 22a	47.11 % Fe	Fe _{7.15} S ₈
Ech. 22c	47.28 % Fe	Fe _{7.14} S ₈

* Une étude semblable a été menée sur les échantillons N-159-109c et N-159-111 .

Les mesures ont été faites sur le banc de diffraction-X automatique Siemens du département de Chimie de l'Ecole de Mines (responsable G. Thomas), dans les conditions expérimentales suivantes :

Tube cuivre : $\text{CuK}_{\alpha} = 1.54180 \text{ \AA}$

($\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$ et $\text{CuK}_{\alpha 2} = 1.54433 \text{ \AA}$)

40 Kv, 25 mA, fentes de 0.3° ou de 1°

Etalon externe : Au

Etalon interne : fluorine cristalline de Trébas, Tarn, fluorine-II, échantillon DE-15, Déchomets (1978).

Trois programmes de mesures ont été utilisés :

- CLT0 pour les **spectres de raies** : de 14 à 103°, pas de 0.1°, précision sur d_{hkl} = 10^{-4} Å.
- CLT4 pour les études détaillées des pics simples.
- CLCAL pour discriminer les pics simples des doublets de pics (43.20° à 44.80°, pas de 0.05°, puis de 0.01°, précision sur d_{hkl} = 10^{-5} Å).

* Résultats.

Le spectre de raies, l'absence de doublet $[408]-[\bar{4}08]$ (fig. V-12, cf. Arnold, 1969, fig. 1), confirmé par les essais avec CLCAL, montre qu'il s'agit de **pyrrhotite hexagonale** $Fe_{1-x}S$:

	d_{hkl}	% at. Fe	
N-109c	2.056 Å	46.45	$Fe_{0.87}S$
N-111	2.061 Å	46.90	$Fe_{0.88}S$

La cristallographie des pyrrhotites étant en fait d'une complexité extrême (Craig et Scott, 1974), cette étude est sommaire dans la mesure où le problème posé reste marginal puisqu'il n'a pas été possible de séparer des quantités appréciables de pyrrhotite en inclusion dans la pyrite.

* **Interprétation** : Pour l'association pyrrhotite hexagonale - pyrite, les compositions trouvées donnent un équilibre entre 400 et 500°C environ (Craig et Scott, 1974, fig. CS-11) et fixent, à 1 Kb, $\log fS_2$ entre -4.5 et -6.5 (Craig et Scott, 1974, fig. CS-7 et CS-10), valeurs qui s'accordent bien avec celles retenues pour les skarns (p. E).

Les résultats de Halbani (1976) donnent des températures plus faibles, de l'ordre de 350 à 400°C.

V.3.3 L'HEMATITE

L'hématite (Fe_2O_3) est peu abondante.

Il en existe **deux générations distinctes**.

- 1 - Une **hématite précoce**, lamellaire, surtout associée à la pyrite. Cette hématite est totalement **transformée en magnétite**, excepté les cas où elle était englobée, donc protégée, par la pyrite (fig. V-13).

Certains cristaux de "pyrite" présentent dans leur unité 2 des zonations où alternent des bandes de pyrite et des bandes d'hématite (magnétite) finement cristalline (fig. V-13).

L'association à pyrite - (hématite - magnétite) est abondante dans certains chantiers du Sud de la mine, où elle forme des proportions notables du minerai.

L'hématite en lamelles est aussi **associée aux différents skarns**, sous une forme très accessoire et plutôt précoce.

- 2 - L'**hématite tardive** est très fréquente, très finement disséminée, mais peu abondante. Elle se présente soit sous forme de recristallisations tardives et très peu développées de la magnétite, soit en association avec des altérations hydrothermales des skarns primaires à grenat, à pyroxène et à épidote. Elle est, en particulier, intimement associée à l'amphibole résultant de la transformation du pyroxène.

La présence d'hématite au début, et à divers stades, de la cristallisation de la pyrite, au cours de celle des skarns et lors de l'altération hydrothermale tardive, souligne les conditions très oxydantes qui ont accompagné toute la métallogénèse, et qui sont particulièrement évidentes à proximité de l'anhydrite.

V.3.4 LA MAGNETITE

La magnétite, Fe_3O_4 , est fréquente, et même abondante dans certaines parties de la mine.

Il s'agit essentiellement de magnétite **pseudomorphosant l'hématite** associée à la pyrite et dont elle conserve le faciès lamellaire (cf. V.3.3).

A ce faciès est parfois associée de la magnétite **prismatique** (fig. V-13), parfois syn-cristalline de la pyrite ou du grenat. Cette dernière forme également des filonets recoupant les skarns.

La magnétite, sous ses deux formes, participe également à une association minéralogique particulières que l'on rencontre sporadiquement, et sans continuité spatiale ; nous avons regroupé - peut-être à tort - sous le terme de "Roche Vert-Noir" diverses associations :

- de la **magnétite massive** (\pm pyrite \pm ciment de calcite),
- des roches à **magnétite + talc** \pm chlorite,
- des assemblages à **magnétite + amphibole** \pm chlorite,
- des paragenèses à **magnétite + pyroxène** \pm altéré.

L'équivalence de ces divers faciès n'est pas prouvée ; leur liste n'est pas exhaustive, diverses observations permettent de supposer qu'ils se développent **aux dépens de dolomies**. Certains d'entre eux paraissent tardifs par rapport aux principaux skarns.

V.3.5 LES "SOLFURI MISTI" (sulfures mixtes)

Ce sont la **blende**, la **galène**, la **pyrite**, la **chalcoppyrite** et **certaines sulfosels** associés à une gangue de calcite et quartz ; la blende et la calcite sont les minéraux dominants (fig. V-14).

Cette minéralisation tardive, en **corps nettement filoniens** indépendants des lentilles d'anhydrite et sans intérêt économique n'a pas été étudiée en détail.

V.3.5.1 La blende

* C'est à Niccioleta le sulfure le plus abondant de la paragenèse des "solfuri misti".

Comme Lattanzi (1982), nous avons reconnu deux types de blende (p. C) :

1 - la blende B, brun-rougeâtre, présentant des exsolutions de chalcoppyrite en bandes à la périphérie des cristaux, est abondante,

2 - la blende C, claire, jaune, sans chalcoppyrite, tardive par rapport à la blende B, est aussi plus rare.

Une blende A, très sombre, riche en FeS est signalée par Lattanzi (1982) à Boccheggiano et Valle del Temperino.

* Quelques **inclusions fluides** contenues dans les blends ont fourni les résultats suivants (p. C) :

	t°h	% eq. pds NaCl	d	Ph
blende B N-60	310° C			
N-216	315° C	7.5 %	0.78	120 b
blende C N-226f	220° C	6.0 %	0.90	120 b

Ces valeurs sont voisines de celles de Lattanzi (1982) :

blende B	270 à 298° C	6.4 à 8.0 %
blende C	251 à 266° C	5.1 à 7.7 %

✓ La figure V-15 présente les **isochores** de formation des blends analysées, donc de la paragenèse à "solfuri misti".

* Seule la **blende B** (10 échantillons), a été étudiée par diffraction-X (même matériel que pour l'étude des pyrrhotites, V.3.2.1) pour préciser sa composition dans le système Fe - Zn - S, dans le but d'une utilisation **thermo-barométrique** de ce système (Barton et Toulmin, 1966 ; Barton, 1974 ; Craig et Scott, 1974 ; Barton et Skinner, 1979), et pour comparer avec les gisements de Valle del Temperino (Corsini et Tanelli, 1974 ; Gregorio et al., 1977), et de Fenicce Capanne (Corsini et al., 1975).

La méthode consiste (Scott, 1974) à mesurer la **position du pic [531]** de la blende par comparaison avec celui de la fluorine utilisée comme étalon interne, puis de calculer le paramètre de maille a.

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \text{ pour le système cubique.}$$

Le **pourcentage de FeS** est obtenu par (Barton et Toulmin, 1966) :

$$a = 5.4093 + 0.0005637 (\% \text{ FeS}) - 0.000004107 (\% \text{ FeS})^2$$

Les résultats des mesures et des calculs sont présentés dans le tableau V-XXI.

La **blende C** est à environ 4 à 7 % de FeS, pour 10 à 15 % pour la **blende B** (respectivement 2 et 8 % FeS pour celles étudiées par Lattanzi (1982)).

* Les valeurs ci-dessus sont voisines de celles mesurées à Fenicce Capanne (Corsini et al., 1975) :

% FeS moyen : 14.7 à 17.2 % pour les associations à Py-Po-B1,

% FeS moyen : ≤ 10 % pour les associations à Po-B1.

Les pourcentages de FeS des blends de Valle del Temperino (Corsini et Tanelli, 1974) sont de :

% FeS : 1.36 à 11.64 % pour l'association avec hedenbergite et johansénite,

% FeS : 14.07 à 20.78 % pour la paragenèse à ilvaïte.

% FeS : 17.2 à 21.3 % pour l'association à blende + pyrite + pyrrhotite + ilvaïte (Gregorio et al., 1977).

A Niccioleta, la blende C (4 à 7 % FeS), comme la blende B (10-15 % FeS) correspondent au domaine à blende + pyrite, sans pyrrhotite du système Fe - Zn - S (fig. V-16), qui ne fournit pas de résultat thermométrique.

V.3.5.2 La pyrite

Peu abondante, elle présente les zonations de croissance de l'unité 2 déjà décrite.

V.3.5.3 La galène (PbS)

Sa présence est très sporadique.

V.3.5.4 La chalcopryrite CuFeS_2

Fréquente en plages individualisées, elle forme aussi des gouttelettes d'exsolutions disposées en bandes à la périphérie des cristaux de blende.

V.3.5.5 Les sulfosels de Cu

Assez fréquente, la **tétraédrite** ($\text{Cu}_9 (\text{Ag}, \text{Fe}, \text{Zn}) \text{Sb}_4 \text{S}_{13}$) est associée à la chalcopryrite ; son équivalent arsénieux, la **tennantite - luzonite**, est plus rare suivant Lattanzi (1980).

V.3.5.6 Minéraux divers et exceptionnels

Ces minéraux ne participent pas nécessairement à la paragenèse des "solfuri misti".

- * La **cotunite** (PbCl_2) a été signalée par Lattanzi et Tanelli (1978).
- * La **stibine** (Sb_2S_3) a été rencontrée en petites masses aciculaires, associées à de la calcite et formant une poche dans l'anhydrite massive.
- * La **berthiérite** (FeSb_2S_4), signalée par Lattanzi et Tanelli (1981) et reconnue dans la section polie N-216.
- * Le **mispickel** (FeAsS) ; Tanelli(1977).
- * La **sidérite** (FeCO_3) (Halbani, 1976 ; Tanelli, 1977).

Chapitre VI

METALLOGENIE, MODELISATION GEOCHIMIQUE

Chapitre VI

METALLOGENIE ; MODELISATION GEOCHIMIQUE

Introduction :

* Les chapitres précédents, et la publication D, ont prouvé que la minéralisation et les skarns de Niccioleta ont pour origine une **intense métasomatose de percolation** (Korzhinskii, 1970 ; Fonteilles, 1978) des roches méta-sédimentaires évaporitiques par des solutions hydrothermales ferrifères. L'anhydrite est transformée en pyrite ou en grenatite, la dolomie en pyroxénite, et les micaschistes en épidotite.

Les transformations des minéraux ont été mises en évidence et les réactions clairement exprimées (p. D), en tenant compte du comportement chimique des différents constituants et de la conservation apparente du volume.

A l'échelle du gîte, ces études ont montré le **rôle hydrodynamique** des lentilles d'anhydrite. Elles se comportent comme de **véritables barrages** vis-à-vis des solutions et comme des pièges pour certains constituants dissous. Elles contrôlent la répartition spatiale des minéralisations et des skarns. Cette répartition prouve sans ambiguïté la circulation **ascendante** des fluides.

Dans le Sud de la Toscane, et sur l'île d'Elbe, il y a de nombreuses marques de ces circulations. Les solutions hydrothermales ont été engagées dans des **circuits géothermiques convectifs** qui ont fonctionné, depuis le Tertiaire, dans toute la région. Ils fonctionnent encore, au Nord-Est, dans les environs de Larderello et Travalle (cf. VII).

* Le but du chapitre VI est de reconstituer les **caractères physico-chimiques** des solutions hydrothermales, de déterminer les mécanismes génétiques. Il est aussi de proposer un **modèle cohérent** de la genèse du gisement et du système géothermique régional dans lequel s'intègre ce modèle.

Toutefois, d'après les observations et les analyses, l'originalité du gisement de Niccioleta se situe plutôt dans la nature particulière des substrats que dans des singularités au niveau des fluides et des processus.

La meilleure manière de reconstituer ces solutions paraît être, en premier lieu, l'étude des **inclusions fluides primaires** contenues dans les minéraux hydrothermaux. Elles sont, a priori, des reliques du fluide minéralisateur lui-même. Les inclusions fluides fournissent en outre de précieuses indications sur les conditions P-T de leur piégeage.

Avec les résultats de l'**étude paragénétique**, on peut alors préciser les équilibres entre les fluides et les minéraux, à haute température et à haute pression, à l'aide des données thermodynamiques disponibles dans la littérature. Leur complexité nécessitera qu'un inventaire détaillé en soit fait au préalable.

* Les systèmes chimiques pour la formation des skarns "normaux", sont déjà très complexes. La difficulté est ici multipliée par **la participation aux réactions de constituants sulfatés et sulfurés**. Dans un premier temps, on simplifiera les systèmes chimiques en fixant les valeurs - ou au moins les limites de variations - de certains des paramètres les plus importants, tels P, T, $a_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$, f_{O_2} , f_{S_2} . Ensuite, on précisera les relations existant entre certains des paramètres restants avant de résoudre, au moins partiellement, les systèmes simplifiés. On peut ainsi reconstituer la composition des fluides correspondant à certains cas-types, et les modalités de leur action.

La transformation des sulfates et des carbonates fait intervenir le **système Ca-Fe-Mg-Si-H-O-C-S(-Cl)**. Celle des

micaschistes exige la prise en compte d'autres constituants essentiels des fluides : Na, K, et Al.

* L'approche que nous effectuons est rendue délicate et imprécise pour diverses raisons dont certaines peuvent être signalées dès le début, quite à les préciser par la suite.

- Une des difficultés majeures est que la **plupart des minéraux sont zonés** (grenats, épidotes) ou de **composition variable** à l'échelle du cristal (pyroxènes). Ceci reflète les variations de composition des solutions au cours de la cristallisation. Ecrire un équilibre nécessite de déterminer la composition des phases qui s'y rapportent. C'est souvent imprécis.
- Pour une raison similaire, il est difficile de déterminer les **paramètres thermodynamiques précis des solutions solides** concernées. C'est relativement simple, et sûr, pour les grandites et les pyroxènes salitiques, beaucoup moins pour l'épidote dès que l'on s'éloigne du pôle Ps_{33} . C'est assez aléatoire pour l'actinote ou pour le talc-Fe, par exemple.
- En admettant que la **vitesse de la solution infiltrante** est constante et faible, on considère que l'**équilibre local** est réalisé entre les fronts lors des transformations. Ce n'est pas vrai dans tous les cas et toutes les réactions ne peuvent pas correspondre à des équilibres. Il faut alors choisir lesquelles sont à l'équilibre et lesquelles ne le sont pas.
- L'absence de données thermodynamiques fiables concernant les **chlorites ferro-magnésiennes** est également un handicap pour l'étude des transformations de la lignée silico-alumineuse.
- La validité douteuse de quelques données thermodynamiques entraîne des difficultés ; c'est le cas pour certains ions (Fe^{++} , Fe^{+++}), et de nombreux complexes chlorurés ($CaCl_2$, $MgCl_2$, ...).

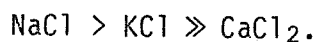
VI.1 LES INCLUSIONS FLUIDES

Présentée in extenso dans la publication C, l'étude des inclusions fluides ne sera pas reprise ici. On en rappellera sommairement les principaux résultats concernant les fluides hydrothermaux associés aux skarns.

VI.1.1 COMPOSITION CHIMIQUE

Les fluides hydrothermaux occlus dans les minéraux des skarns sont des solutions salines à 8 à 13 % équivalent poids NaCl.

Malgré l'absence de minéraux alcalins dans ces roches, ces solutions appartiennent au système $H_2O - NaCl - KCl - CaCl_2$. On a montré, grâce à leur comportement cryométrique particulier, que :



La fraction molaire de CO_2 est très faible : $X_{CO_2} < 0.01$. Cette absence de CO_2 , surprenante, est en contradiction avec le fait que des volumes très importants de dolomie ont été transformés. C'est un problème qui se rencontre fréquemment ; les fluides occlus représentent-ils bien les fluides hydrothermaux ? L'explication semble résulter du fait que les transformations s'effectuent au voisinage de la zone d'immiscibilité du mélange $CO_2 - H_2O - NaCl$ (Bowers et Helgeson, 1983 a et b ; et cf.VI.5.1.2).

Les teneurs en N_2 , CH_4 et H_2S , dans la phase gazeuse des inclusions, et de SO_4 , dans la phase liquide, sont, en général, inférieures au seuil de détection de la microsonde MOLE à effet Raman.

VI.1.2 ISOCHORES DE PIEGEAGE

Combinées aux résultats ci-dessus, les températures d'homogénéisation des inclusions ont permis de tracer les isochores de formation pour les systèmes $H_2O - NaCl$ considérés (p. C, fig. 4).

La figure VI-1, diagramme P-T-X, synthétise ces résultats pour les **systèmes H₂O - 5, 10, 15 % NaCl** et entre 1 et 1500 bars. La salinité influe peu sur la position des isochores. La fourchette de 5 à 15 % NaCl recouvre largement le domaine des salinités mesurées.

VI.2 DOMAINE PRESSION - TEMPERATURE

* Les isochores ci-dessus fournissent des indications précises sur le domaine P-T de la métasomatose. Afin de mieux préciser ces conditions, nous avons recherché des **intersections de ces isochores avec des équilibres minéralogiques**.

Le **système Fe-Zn-S** retenu par Cortecci et al. (1980) pour certains gisements toscans ne paraît pas adéquat dans le cas de Niccioleta ; la minéralisation des "solfuri misti", à structure filonienne, y est incontestablement tardive. La plupart des températures obtenues par ces auteurs (180 à 394°C) sont peu compatibles avec nos résultats microthermométriques.

La seule association minéralogique des skarns qui semble utilisable comme **géothermomètre** est celle à **épidote - grenat** rencontrée dans les épidotites. A Niccioleta, grenatite et épidotite sont très abondantes, mais en amas séparés. Toutefois, dans quelques épidotites, des **grenats** (grandites) assez alumineux (de gros₀ à gros₄₀) contiennent en **inclusion des épidotes ferrifères** (Ps₂₉ à Ps₄₂).

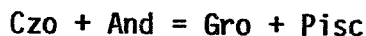
Les deux minéraux peuvent être considérés à l'équilibre. Mais le problème devient insoluble lorsque l'on veut déterminer avec précision quelle zone du grenat est à l'équilibre avec quelle zone de l'épidote.

* La méthode de Perchuk et Aranovich (1979) et les données de Bird et Helgeson (1981) permettent de calculer le **coefficient de partage Kd** :

$$Kd = x_{Fe}^{aq} * (1 - x_{Fe}^{min}) / ((1 - x_{Fe}^{aq}) * x_{Fe}^{min}),$$

*** METALLOGENIE ***

(x_{Fe}^{aq} et x_{Fe}^{min} représentant les fractions molaires du fer dans la solution et dans le minéral), pour le grenat, pour l'épidote, et pour l'équilibre suivant :



Pour cet équilibre, la pression, entre 500 et 1500 b, intervient très peu. L'influence de la température prédomine.

La figure VI-1 montre l'intersection des limites des **équilibres Ps31 / And70-71-72-73-74** calculés, avec les isochores définis à l'aide des inclusions fluides des skarns. Pour $H_2O - 10\% NaCl$, salinité moyenne obtenue par cryométrie (de 8 à 13 % NaCl), le domaine P-T s'étend de 900 b et 470°C à 1200 b et 505°C. La salinité intervient peu dans l'absolu. Pour Ps₃₂, les calculs donnent des domaines P-T légèrement décalés vers les basses températures jusqu'à vers 800 b et 460°C.

Compte-tenu des réserves apportées à la détermination des équilibres épidotes - grenats, les couples : 500 b et 425°C, 1000 b et 475°C, 1500 b et 550°C sont des **conditions P-T possibles** de la métallogenèse. Elles apparaissent normales pour un phénomène prenant place après le métamorphisme régional épizonal apenninique ; il a atteint 400°C - 2000 b à 450°C - 3000 b au droit du gisement (p. A).

Pour la présente étude nous adopterons les valeurs de 425°C et 500 b et 475°C et 1000 b pour effectuer les calculs. Ce sont des conditions P-T moyennes, pour lesquelles il est aisé d'obtenir des données thermodynamiques.

Pour les différentes étapes de la formation des skarns et des minéralisations tardives de Niccioleta, Belkin et al. (1983) proposent une température décroissant de 500°C à 200°C, avec une pression constamment inférieure à 500 b. A partir de considérations basées sur la profondeur d'enfouissement de la région au Tertiaire,

Barberi et al. (1967), Dimanche (1971), Tanelli (1977), Dallegno et al. (1980) admettent que les skarns toscans se sont formés à moins de un kilobar. Ceci a conduit à écarter le couple P-T de 1500 b et 550°C du domaine de calcul.

VI.3 LA METASOMATOSE ; RELATIONS FLUIDES - MINERAUX

N.B. : Au cours du chapitre VI de nombreuses valeurs numériques des paramètres chimiques seront présentées souvent avec trois décimales. Ces décimales ne correspondent pas à la précision accordée aux résultats des modèles ; celle-ci est évidemment beaucoup plus faible. Les décimales permettent seulement de reproduire les calculs en minimisant la dérive des valeurs qui résulterait d'arrondis successifs.

VI.3.1 CADRE THEORIQUE

* Cette étude propose une **approche géochimique des processus métasomatiques**. Elle ne reprendra pas la présentation de la notion de métasomatose, des théories métasomatiques et des mécanismes mis en jeux (voir par exemple Fonteilles, 1978). On rappellera très succinctement quelques généralités concernant les processus métasomatiques, cadre théorique servant directement de base à ce travail.

* Dans la **métasomatose de percolation** (ou d'infiltration), la transformation des roches est induite par le déplacement d'une phase fluide, en déséquilibre avec l'association minérale, à l'intérieur de la trame solide. Cette phase fluide apporte certains éléments et en emporte d'autres au cours des réactions avec les minéraux. La **vitesse de percolation**, même si elle est faible, est suffisante pour minimiser, voire même annihiler, les phénomènes de **diffusion**, infiniment lents, donc les transformations qui s'y rapportent. /no

A l'échelle du gisement, la composition chimique du système est modifiée : il s'agit d'un **système ouvert**. La circulation du fluide

y maintient un déséquilibre chimique global entraînant des **transformations chimiques irréversibles**.

* Toutefois, même s'il y a **globalement déséquilibre**, en changeant d'échelle, Korzhinskii (1970) a montré que certaines relations d'équilibre pouvaient être vérifiées. Si la vitesse de percolation est suffisamment lente - la perméabilité est faible - par rapport à la vitesse des réactions mises en jeu, il s'établit un équilibre entre la solution interstitielle et les phases solides qu'elle baigne. Il y a donc des **"équilibres locaux"**.

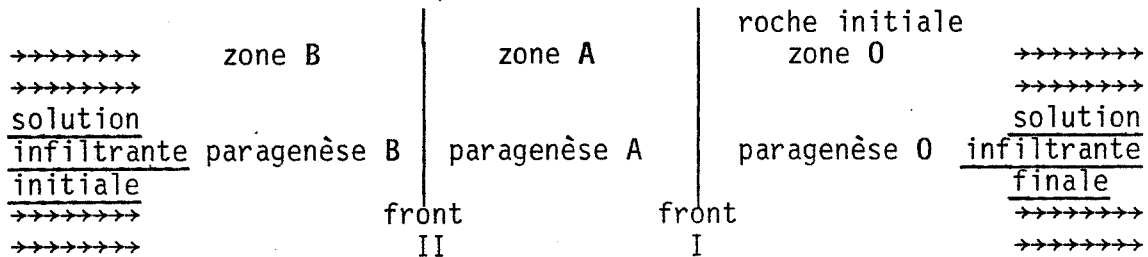
Le modèle étudié postule qu'en tous les points du système, l'équilibre local est réalisé. La composition du fluide, en chacun de ces points, peut donc être évaluée par l'étude des paragenèses et des relations fluides - minéraux.

VI.3.2 METHODES

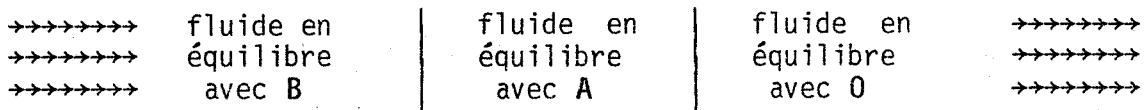
* Avant son entrée dans le système métasomatique, c'est à dire alors qu'elle circule dans les fractures des micaschistes comme dans des "tuyaux", on admettra que la solution infiltrante conserve une composition homogène, sauf à la fin des transformations où, on le verra, elle change radicalement. En se plaçant à **l'instant t**, on élimine les fluctuations qui peuvent intervenir au cours du temps, au niveau de la "source".

Suivant le substrat dans lequel elle va ensuite s'infiltrer, la solution va transformer **l'anhydrite en grenatite ou en pyrite, la dolomie en pyroxénite ou les micaschistes en épidotite**. Au cours de ces transformations, la composition de la solution va se modifier progressivement si l'on considère l'ensemble du système, et différemment suivant chaque cas. Cette variation d'ensemble s'effectue par des sauts de composition très brutaux au droit de chaque front (gradients infinis).

* Le modèle de métasomatose par infiltration conduisant à une succession de zones peut être schématisé de la manière suivante :



La composition du fluide dans chaque zone est fixée par son équilibre avec les minéraux de la zone considérée. Toutefois, lorsqu'un constituant n'intervient pas dans les équilibres d'une zone, admettre que son activité est équivalente à celle qu'il a dans la zone amont constitue une bonne approximation. Par exemple, pour Na et K, on peut admettre que leur activité est fixée par la source du fluide, sauf dans le cas de l'épidotisation.



Les variations chimiques sont réalisées au droit des fronts. Ceux-ci sont supposés sans épaisseur. Les gradients chimiques sont donc infinis :

$$\frac{dC_i}{dx} \rightarrow \pm \infty \text{ quand } dx \rightarrow 0,$$

ceci n'impliquant pas que dC_i soit grand (Frantz et Weisbrod, 1974).

En étudiant les transformations des différents substrats, chimiquement très différents on fixera peu à peu les principaux paramètres chimiques du fluide, leurs variations, leurs influences éventuelles et les relations qui les lient.

* L'étude détaillée de chaque "équilibre chimique local" est effectuée en fixant, pour chaque phase de la paragenèse, ses relations d'équilibre avec le fluide. On utilisera les données thermodynamiques de la manière suivante (Wood et Fraser, 1978).

Pour la réaction chimique :



les critères de l'équilibre chimique, à P et T fixées, sont données par la fonction G : l'énergie libre de Gibbs.

A l'équilibre $\Delta G_{p,T}$, la variation d'énergie libre du système est nulle : $\Delta G_{p,T} = 0$, $G_{p,T}$ étant minimum. Ceci est souvent exprimé sous la forme :

$$\Delta G_{p,T} = \sum \Delta G_{f, \text{produits}, P, T} - \sum \Delta G_{f, \text{réactants}, P, T} \quad (2)$$

soit pour (1) :

$$\Delta G_{p,T} = c \Delta G_{fC, P, T} + d \Delta G_{fD, P, T} - a \Delta G_{fA, P, T} - b \Delta G_{fB, P, T} \quad (3)$$

$\Delta G_{p,T}$: énergie libre de Gibbs de la réaction.

$\Delta G_{fi, P, T}$: énergie libre de Gibbs de formation du constituant i.

* La constante d'équilibre $K_{p,T}$ de la réaction 1, à P et T, est définie par :

$$K_{p,T} = \frac{aC^c * aD^d}{aA^a * aB^b}. \quad (4)$$

a_A, a_B, a_C, a_D : activités des constituants A, B, C, D, à P et T.

Le potentiel chimique pour chaque constituant est donné par :

$$\mu_{i,P,T} = \mu_{i,P,T}^0 + RT \ln a_i.$$

A l'équilibre : $\sum n_i \mu_i = 0$, et $\mu_i^0 = G_{i,P,T}^0$.

$$\Delta G_{r,P,T} + \sum n_i RT \ln a_i = 0$$

$$\Delta G_{r,P,T} = - RT \sum \ln (a_i)^{n_i}$$

La relation entre $K_{p,T}$ et $\Delta G_{r,P,T}$ est la suivante :

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,P,T} &= -RT \ln K_{p,T} \\ &= -2.302585 RT \log K_{p,T} \end{aligned} \quad (5)$$

T : température, en °K.

R : constante des gaz parfaits (8.31470
joule/°K.mole, 1.98726 cal/°K.mole).

Il existe donc une relation directe entre $\Delta G_{r,P,T}$ et les activités des constituants qui participent à la réaction.

* Les calculs des activités des constituants sont simplifiés par le fait que pour les phases pures (minéraux purs) : $a_i = 1$.

Certains détails de la résolution, liés à la nature des données utilisées pour le calcul de $\Delta G_{r,P,T}$, sont présentés au paragraphe suivant.

VI.3.3 SOURCES DES DONNEES ET CORRECTIONS

Pour les calculs ci-dessus, différentes sources de données thermodynamiques sont disponibles ; par exemple, celles compilées par Robie et al. (1978).

On utilisera celles résultant des travaux de Helgeson (1969), Helgeson et Kirkham (1974 et 1976), Helgeson et al. (1978), Helgeson et al. (1981), Helgeson (1982, 1984). Cette équipe propose **un ensemble de données**, - dont ils soulignent la cohérence et l'homogénéité- **concernant les minéraux, le solvant et les constituants en solution**, à des températures jusqu'à 600°C (voire même 900°C, McKenzie et Helgeson, 1984) et des pressions jusqu'à 5 kbars.

Ces calculs étant complexes et surtout très répétitifs, nous les avons totalement informatisés. Les programmes (langage APL), mis au point à partir des équations proposées par les auteurs cités ci-dessus, fonctionnent en deux phases. La première est le calcul des valeurs de $\Delta G_{f,i,p,T}$ pour chaque constituant (minéraux, ions, complexes), et pour les couples P-T choisis. Ces valeurs sont stockées en mémoire. La seconde phase est le calcul de $\Delta G_{r,p,T}$, $\log K_{p,T}$ et $K_{p,T}$ pour les réactions étudiées. Les réactions sont directement entrées sur un terminal. Les valeurs de $\Delta G_{f,i,p,T}$ étant en mémoire, le calcul pour les réactions est instantané, au temps d'impression près.

VI.3.3.1 Pour les minéraux

* Helgeson et al. (1978) fournissent les données thermodynamiques pour les minéraux. Pour **chaque espèce minérale i**, la valeur de $\Delta G_{i,p,T}^{\circ}$ ("apparent molal standard Gibbs free energy of formation from the elements"), est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_{i,p,T}^{\circ} = \Delta G_i^{\circ f} + (G_{i,p,T}^{\circ} - G_{i,Pr,Tr}^{\circ}) \quad (6)$$

Pr et Tr : pression et températures **standard** (1 bar et 298.15°K)

$\Delta G_i^{\circ f}$: "standard molal free energy of formation from the elements at 1 bar and 298.15°K"

$G_{i,P,T}^{\circ}$ et $G_{i,Pr,Tr}^{\circ}$: "standard molal Gibbs free energy" de i , à P - T et Pr - Tr .

Le terme $(G_{i,P,T}^{\circ} - G_{i,Pr,Tr}^{\circ})$ de l'équation 6 rassemble la correction de température (de Tr à T) et de pression (P par rapport à Pr), exprimées pour chaque espèce minérale i .

* En ce qui concerne les activités des espèces minérales :

- pour les phases pures : $a_i = 1$.
- pour les solutions solides : l'activité du constituant j dans le minéral i est représentée par a_j^i . Pour certaines familles de solutions solides (pyroxènes, grenats, par exemple), la relation liant a_j^i et X_j^i , fraction molaire de j dans la solution solide i , est connue.

VI.3.3.2 Pour les espèces ioniques en solution

* Pour les ions, dont l'importance est secondaire dans les conditions P - T qui nous intéressent, Helgeson et al. (1981) proposent des **valeurs thermodynamiques cohérentes** avec celles pour les minéraux.

Pour l'espèce j en solution, $\Delta G_{j,P,T}^{\circ}$ représente l'énergie libre de formation de l'espèce j , dans une hypothétique solution molaire aqueuse, à P et T .

Remarque :

Dans le cas de Fe^{++} et Fe^{+++} les paramètres thermodynamiques de Helgeson et al. (1981, tableau 18) ne sont plus valables. Les nouveaux paramètres utilisés nous ont été fournis par W.F. McKenzie (communication personnelle). Les résultats sont alors cohérents avec les calculs effectués par McKenzie et Helgeson (1984, tableau 3) et les valeurs proposées par Bowers et al. (1984) pour diverses réactions chimiques.

* Pour les ions en solution, le passage de a_j à m_j (activité et molalité - concentration exprimée en mole/Kg H_2O - du constituant j) demande l'évaluation du coefficient d'activité γ_j (Helgeson, 1969 ; Helgeson et al., 1974a ; Helgeson et al., 1981) :

$$a_j = \gamma_j m_j \quad (7)$$

Helgeson et Kirkham (1974a) ont développé le calcul pour l'évaluation de γ_j à toutes les températures et pressions, pour un électrolyte **totalelement dissocié**.

Dans les conditions P-T envisagées, les activités des **espèces ioniques** sont très faibles. Les complexes associés prédominent. On est donc très loin des électrolytes totalement dissociés. On calculera a_j , sans déterminer m_j .

VI.3.3.3 Pour les complexes associés

* La prise en compte des constituants complexes en solution, **espèces dominantes** dans les solutions **chlorurées** à haute température et à faible et moyenne pression, ne peut pas être faite avec les données fournies par les auteurs précédents, sauf pour $NaCl^0$.

Pour KCl^0 , HCl^0 , $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, les données proviennent de Frantz et Popp (1979 et 1981), Popp et Frantz (1979 et 1980), Frantz et al. (1980), Boctor et al. (1981), Frantz et Marshall (1981, 1982 et 1984), Luce et al. (1985).

Une limitation importante cependant : actuellement, pour les complexes chlorurés les calculs sont seulement possibles à 1 kbar et à 2 kbar.

Remarque : Le raisonnement sur les espèces dominantes (complexes) apparaît a priori plus satisfaisant

*Utiliser directement
les complexes ?*

que celui à partir d'espèces mineures (ions). Il présenterait, entre autre, l'avantage de donner immédiatement une évaluation de la composition des fluides.

Toutefois, les valeurs des constantes de dissociation des complexes chlorurés sont très variables suivant les auteurs (cf. VI.3.3.6). Pour l'étude des conditions physico-chimiques on utilisera seulement les ions pour lesquels les données paraissent meilleures, et d'application plus générale.

* Les molalités des complexes dissous sont reliées aux activités par une relation équivalente à la relation 7. Il n'existe pas actuellement de méthode sûre pour calculer les **coefficients d'activité** correspondants (Helgeson et al., 1981).

Dans le cas de solutions diluées, les coefficients d'activité des complexes non ionisés, seraient proches de 1 (Boctor et al., 1981 ; Pascal, 1984).

VI.3.3.4 Pour les gaz

Les calculs de Helgeson et al. (1978) permettent seulement d'accéder à $\Delta G_{f,T}^\circ$ (à 1 bar) pour les principales espèces gazeuses : O_2 , H_2 , N_2 , H_2S , S_2 , etc.

Il manque donc la correction liée à la pression.

Pour compenser, il suffit dans les équations d'équilibre (4) de faire intervenir les gaz par le biais de leur fugacité, et non de leur activité (à l'état standard, $f_i = a_i$) :

$$f_i = \gamma_i P_i \quad (9)$$

P_i : pression du gaz g dans le système.

Les coefficients de fugacité (f_i) correspondants, pour H_2 , N_2 , CO , O_2 , CH_4 , H_2S , sont fournis par Rhyzenko et Volkov (1971).

VI.3.3.5 Pour H_2O et CO_2

* Pour H_2O et CO_2 , composants principaux des fluides (du solvant), le problème est plus complexe. Suivant les données thermodynamiques utilisées, on distinguera deux cas.

1er cas : (données utilisées dans cette étude)

Pour H_2O , les valeurs de $\Delta G_{H_2O,P,T}^0$ sont publiées par Helgeson et Kirkham (1974b, table 29). Les valeurs correspondantes de f_{H_2O} et f_{H_2O} se trouvent dans les tableaux 30 et 31 de ces auteurs.

Pour CO_2 , les valeurs équivalentes de $\Delta G_{CO_2,P,T}^0$ sont proposées par Bottinga et Richet (1981).

Ces données se rapportent aux composants purs en tenant compte de l'écart à la loi de Raoult, sur le comportement non-idéal des gaz réels. Elles comprennent une correction de l'écart par rapport au comportement idéal.

Dans le cas d'un mélange, sa non-idéalité (loi de Henry) sera considérée en établissant la relation entre les activités et la composition du mélange exprimée en fraction molaire.

Pour un mélange binaire on écrit :

$$XH_2O + XCO_2 = 1 \quad (10)$$

Donc pour un fluide pur : $X_i = a_i = 1$.

La loi de mélange de ce système, en fonction de P et T , sera explicitée plus loin.

2ème cas :

Les paramètres thermodynamiques pour $H_2O(gaz)$, $H_2O(liq.)$ et CO_2 sont fournis par le calcul suivant Helgeson et al. (1978). Comme pour les gaz, la valeur obtenue correspond à $\Delta G_{1,T}^0$, et non pas à $\Delta G_{P,T}^0$.

En adoptant pour ces deux constituants, "l'état standard gazeux", défini par Helgeson et al. (1978, p. 39), les équations des constantes d'équilibres (4) restent correctes si H_2O et CO_2 y interviennent par leurs fugacités.

Ceci se justifie de la manière suivante. Il faut à la fois compenser la correction de pression sur ΔG_i^0 , de P_r à P , pour i pur, et compenser l'écart au mélange idéal pour $X_{H_2O} + X_{CO_2} = 1$.

a)- Si i est pur $a_i = X_i = 1$.

La valeur que prend $\ln f_i$ correspond, par définition, à :

$$\ln f_i = \Delta G_{i,P,T}^0 - \Delta G_{i,Pr,Tr}^0 \quad (11)$$

b)- Si i n'est pas pur, cas du mélange : $a_i < X_i < 1$.

La valeur prise par $\ln f_i$ représente simultanément :

(1) l'écart $\Delta G_{i,P,T}^0 - \Delta G_{i,Pr,Tr}^0$, pour i pur ;

(2) l'écart à la loi de Henry fourni par la loi de mélange des deux fluides.

Le système peut être résolu lorsque l'on connaît la loi de mélange qui fixe les relations entre a_{H_2O} , a_{CO_2} , X_{H_2O} et X_{CO_2} , pour $X_{H_2O} + X_{CO_2} = 1$.

Loi de mélange du système $H_2O - CO_2$:

La non-idéalité du système $H_2O - CO_2$ est modélisée, aux P et T déterminées, à l'aide des équations de Redlich-Kwong modifiées par

Kerrick et Jacobs (1981). Présentés à l'origine par Holloway (1977), les calculs ont été corrigés par Flowers (1979). Kerricks et Jacobs (1981) ont proposé des modifications permettant, selon eux, un meilleur ajustement du modèle avec les résultats expérimentaux pour H_2O , CO_2 et leurs mélanges, entre $300^{\circ}C$ et $1050^{\circ}C$ et entre 1 et 20000 bars. Les équations de Flowers sont utilisées, entre autres, par l'équipe d'Helgeson. Les légers écarts, obtenus au cours du calage de nos calculs, avec les résultats de cette équipe sont imputables au fait que nous avons utilisé les corrections de Kerrick et Jacobs.

Pour les systèmes H_2O-CO_2-NaCl , Bowers et Helgeson (1983a) proposent des équations de correction prenant en compte la salinité. La présence de $NaCl$ augmente, semble-t-il, notablement la non-idéalité du mélange des constituants fluides.

Les tableaux VI-I, VI-II et VI-III rassemblent les résultats pour les couples P-T : 500 b - $425^{\circ}C$, 1000 b - $475^{\circ}C$ et 1500 b et $550^{\circ}C$, et pour $0 \leq X_{CO_2} < 1$, au pas de 0.05. Les valeurs sont calculées à l'aide des programmes édités par Jacobs et Kerrick (1981). A partir des équations de Redlich-Kwong, d'autres programmes (sur Victor S1, en Basic), permettent d'effectuer des calculs complexes concernant les mélanges H_2O-CO_2 ; par exemple, de retrouver les fractions molaires du mélange qui vérifie une relation donnée entre f_{H_2O} et f_{CO_2} et entre a_{H_2O} et a_{CO_2} , à P et T fixées.

VI.3.3.6 Valeurs de K et log K

Le tableau VI-IV rassemble les principales réactions chimiques entre fluides et minéraux utilisées dans cette étude et les valeurs de K et log K, pour $475^{\circ}C$ et 1000 bars, calculées à partir des données ci-dessus.

Le tableau VI-V donne les réactions de dissociation des complexes en solution et de l'eau, et les constantes s'y rattachant. Les sources des données sont détaillées. Certaines données présentent une grande variabilité suivant les auteurs, ce qui conduit à éviter leur utilisation.

Par exemple : à 500°C et 2000 bars ;

	McKenzie (1980)	Frantz et Marshall (1982)	Frantz et al. (1981)	Luce et al. (1985)
$\log K_{CaCl_2}$	-2.47	-5.50		-3.88
$\log K_{MgCl_2}$	-4.20	-5.29		-4.56
$\log K_{KCl}$	-2.47		-2.03	
(pour $CaCl_2$ et $MgCl_2$, K se rapporte à la dissociation en $Ca^{++} + 2 Cl^-$ et $Mg^{++} + 2 Cl^-$)				

Les différences sont considérables : 10^3 sur K_{CaCl_2}

Le tableau VI-VI présente des exemples de calculs effectués à partir de deux réactions chimiques.

VI.3.3.7 Autres données

Une approche des relations entre fluides et minéraux, semblable à celle des auteurs référencés précédemment, est également effectuée par des équipes de chercheurs russes. Nous en avons quelquefois utilisé les résultats. Toutefois, leurs données, publiées de manière partielle, paraissent souvent difficiles à intégrer à celles que nous avons utilisées, sans en altérer l'homogénéité.

Il y a dans ces travaux des approches qui mériteraient sûrement d'être considérées. En particulier, sont prises en compte de nombreuses espèces d'ions polyatomiques, telles $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, etc, et de complexes neutres associés, comme KOH^0 , $Al(OH)_3$. Est intéressante également la considération de nombreux composés dissous de Al : Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$.

On se contentera d'évoquer ici quelques références bibliographiques récentes, complétant celles citées dans le texte. Elles pourront éventuellement servir de point de départ à l'exploration de cette approche (Malinin, 1978 ; Naumov et Naumov, 1979 ; Alekhin et al., 1980 ; Zarembo et al., 1980 ; Shmulovich et al., 1980 ; Dorofeyeva et

Khodakovskiy, 1981 ; Bryzgalin et Rafal'skiy, 1981 ; Barsukov et Borisov, 1982 ; Matuzenko et al., 1982a, 1982b ; L'vov et Zarembo, 1982 ; Zarembo et L'vov, 1982 ; Shmulovich et Kotova, 1982 ; Nikolayeva et al., 1982).

VI.4. VALEURS ET RELATIONS DES PARAMETRES CHIMIQUES

VI.4.1 DETERMINATION DE fO_2 , DE fS_2 ET DE $aSiO_2(aq)$

VI.4.1.1 fO_2 et fS_2

* Au début des transformations, les conditions de formation de la pyrite et des skarns de Niccioleta sont **proches de l'équilibre hématite - magnétite (HM)**. Ensuite, elles évoluent en direction du **point triple magnétite - pyrite - pyrrhotite (MPyPo ; Po désigne la pyrrhotite, pour éviter la confusion avec la pyrite : Py)**.

Certains quartiers de la mine montrent des **masses importantes** de minéral où hématite, magnétite et pyrite sont intimement associées. L'hématite en lamelles, **précoce**, est englobée par la pyrite ou pseudomorphosée en magnétite lorsqu'elle n'est pas blindée par le sulfure. La magnétite automorphe est englobée par la pyrite, et réciproquement.

Le synchronisme de l'association hématite - magnétite - pyrite est particulièrement évident pour certains "cristaux de pyrite". Leurs zones d'accroissement hydrothermales, millimétriques (unité 2, p. D), sont constituées alternativement de pyrite et d'hématite - magnétite.

L'hématite associée à la plupart des minéraux des skarns se révèle souvent légèrement précoce. Elle souligne le **caractère fortement oxydant** du milieu initial. La magnétite fréquente dans la pyroxénite, est plus rare dans la grenatite et l'épidotite. Il existe des intercroissances magnétite - grenat.

La pyrite massive contient de rares micro-inclusions de pyrrhotite.

* Admettre que la métasomatose a débuté dans des **conditions oxydantes**, au voisinage du tampon HM, est donc parfaitement justifié au moins dans le cas des skarns qui se forment aux dépens de l'anhydrite. Ensuite, les conditions physico-chimiques ont évolué en direction de la pyrite et atteint le domaine de la pyrrhotite.

Le diagramme $\log fS_2 - \log fO_2$ (fig. VI-2) permet de fixer $\log fS_2$ et $\log fO_2$ pour le **point triple HMPy**, à -3.85 et -20.41 respectivement. Au cours de la formation de la pyrite, fS_2 et fO_2 ont diminué jusqu'à atteindre sporadiquement le domaine de la pyrrhotite (Arnold, 1973) ; soit $\log fS_2 = -5.57$ et $\log fO_2 = -23.00$ (MPyPo). Sur la figure sont reportées (pour $X_{H_2O} = 1$) les **réactions de sulfuration** de l'andradite et de l'hedenbergite étudiées par Gamble (1982) et la réaction $hed_x - \text{andradite}$ pour différentes valeurs de x (entre 75 et 10, a à i, voir la légende).

La figure VI-2 montre bien les **conditions oxydantes** de la transformation anhydrite - andradite (réactions 2, 3, 4), et **réductrices** pour les équilibres pyroxène-Fe - andradite (5, 6). Les conditions sont variées pour la wollastonite (limites 1, 7, 8, 9), inconnue à Niccioleta, dans un milieu riche en fer.

VI.4.1.2 $aSiO_2(aq)$

* Le quartz, présent dans tous les skarns, est l'une des phases principales des épidotites. Les résultats géochimiques prouvent qu'il se dissout partiellement lors des transformations à aluminium et volume constants (p. D).

Le quartz est fréquent dans la grenatite. Des micro-inclusions de quartz, parfois en cristaux bipyramidés, existent dans certains grenats. De petits cristaux d'andradite sont souvent inclus en "suspension" dans de grandes plages de quartz, ou de calcite. La réaction anhydrite - andradite s'effectue à **saturation vis-à-vis du quartz** ; à l'inverse, pour la transformation en sulfure, $aSiO_2(aq)$ n'est pas déterminée.

Le quartz fixe la valeur de $a_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ ($\log a_{\text{SiO}_2(\text{aq})} = -1.399$), valeur identique à celle donnée par Holland et Malinin (1979) pour H_2O pure. Cette notation intègre toutes les formes solubles de la silice. Ces données sont cohérentes avec celles disponibles pour le complexe dominant $\text{Si}(\text{OH})_4$ (Walther et Helgeson, 1980), ou H_4SiO_4 (Frantz et al., 1981).

Dans le cas des associations à pyroxènes et à amphiboles, les choses sont moins claires, le quartz y étant en partie tardif. Certaines amphiboles, incluses en aiguilles très fines dans le quartz ont sûrement cristallisé dans un milieu saturé en silice. Des sous-saturations en silice sont possibles lors de la cristallisation de certains pyroxènes et de certaines amphiboles.

VI.4.2 LES TRANSFORMATIONS DE L'ANHYDRITE

La métasomatose de l'anhydrite, qui se transforme suivant les endroits en **andradite** ou en **pyrite**, caractérise le gisement de Niccioleta (p. D).

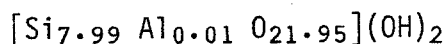
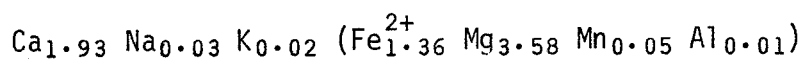
L'éventuelle présence de pyrite syngénétique (syn-sédimentaire) a été discutée dans la même publication ; nous n'avons pas trouvé de preuve formelle de son existence.

Une question importante est de savoir comment est contrôlée la transformation en pyrite ou en andradite.

VI.4.2.1 La grenatization

* Le développement du front de grenatization dans l'anhydrite a été décrit en détail dans la publication D. Quelques centimètres en avant de ce front, la dolomite, en cristaux disséminés dans le sulfate, est remplacée par une amphibole en aiguilles de la série tremolite - actinote (trem⁷⁰⁻⁸⁰) ; par exemple pour N-174(7) :

(calculs suivant Essene et Valley, 1980)



A la place de l'amphibole, ou en retrait du front de l'amphibole mais en avant de celui du grenat, cristallise parfois un pyroxène prismatique de la série diopside - hedenbergite (hed_{20-30}).

Il y a donc deux transformations quasi simultanées ; celle de la dolomite en amphibole et/ou pyroxène, et celle, en masse, de l'anhydrite en andradite.

* Ces observations correspondent à trois zonalités possibles :

([] signale les minéraux possibles)

zonalité 1

Zones	B		A ₁		O	
					(Substrat initial)	
+++++	andradite		amphibole			++++
<u>fluide</u>	magnétite		anhydrite		anhydrite	++++
<u>infiltrant</u>	calcite		calcite		dolomite	++++
+++++	quartz		[quartz]			++++
Fronts		III			I	

zonalité 2

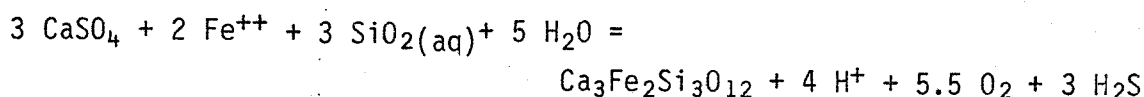
Zones	B		A ₂		A ₁		O	
							(Substrat initial)	
+++++	andradite		pyroxène		amphibole			++++
<u>fluide</u>	magnétite		anhydrite		anhydrite		anhydrite	++++
<u>infiltrant</u>	calcite		calcite		calcite		dolomite	++++
+++++	quartz		[quartz]		[quartz]			++++
Fronts		III		II			I	

zonalité 3

Zones	B	A ₂	0 (Substrat initial)
→→→→→→→→ <u>fluide</u>	andradite	pyroxène	
→→→→→→→→ <u>infiltrant</u>	magnétite	anhydrite	anhydrite
→→→→→→→→	calcite	calcite	dolomite
→→→→→→→→	quartz	[quartz]	
Fronts	III		I

Préciser les conditions de ces transformations, en considérant qu'elles correspondent à des équilibres locaux, nécessite de raisonner à **l'échelle des observations** ; celle des cristaux de dolomite isolés dans l'anhydrite. Les fluides fer-rifères riches en silice, percolant à partir des skarns en direction du substrat, subissent une évolution progressive de leur composition liée aux réactions qu'ils produisent.

La transformation anhydrite - andradite correspond à :



A volume constant, Ca se comporte comme un **constituant inerte**.
La réaction consomme H₂O ; elle entraîne XCO₂ croissant.

* On définit (Walther et Helgeson, 1980 ; Bird et Helgeson, 1981) les paramètres suivants :

$$X = \log (a\text{Mg}^{++}/a^2\text{H}^+),$$

$$Y = \log (a\text{Ca}^{++}/a^2\text{H}^+),$$

$$Z = \log (a\text{Fe}^{++}/a^2\text{H}^+).$$

Le diagramme Y - X est pratique pour représenter les **équilibres calco-magnésiens** (quartz - wollastonite - diopside - trémolite - talc - forstérite, Walther et Helgeson, 1980) par rapport aux espèces carbonatées (solution - calcite - dolomite - magnésite), à XCO₂ fixé, et à P et T fixées.

Pour le tampon HM, et $XCO_2 = 0.5$, la figure VI-3A montre les différents domaines d'équilibre des minéraux calco-magnésiens et l'ébauche du domaine de l'andradite (avec hématite et magnétite). Le grenat limite considérablement le champ du pyroxène magnésien et élimine la wollastonite. Dans les conditions considérées, la **transformation dolomite - diopside** ne peut pas s'effectuer à l'équilibre sans passer par un **stade intermédiaire** à trémolite et calcite. Dans des conditions très oxydantes et avec une forte charge carbonique, une zonalité de type 2 peut se développer avec des silicates-Mg.

Le but essentiel de la figure VI-3A est de rappeler la topologie d'ensemble de ce diagramme qui sera utilisé ensuite de manière partielle.

Soulignons que, si la calcite, fréquemment associée aux skarns et à la pyrite, est en partie synchrone des minéralisations, il existe également de la calcite tardive.

VI.4.2.1.1 Les équilibres sulfates - carbonates - silicates

* La transformation **anhydrite - andradite** s'effectue dans des conditions oxydantes approchant le tampon HM (fig. VI-2). Les pyroxènes (ou les amphiboles correspondantes) stables dans ces conditions ont des compositions variant entre hed_{20} et hed_{28} environ, ce qui s'accorde bien avec les observations. La limite pyroxène - amphibole est fréquemment franchie.

Effectuons les calculs pour le pyroxène moyen hed_{25} (limite f, fig. VI-2) ; en équilibre avec l'andradite pour $\log fO_2 = -21.59$ (équilibre magnétite - andradite - hed_{25} - quartz, point F).

N. B. : Pour les équilibres avec la magnétite (ou avec l'hématite) et la calcite, $\log fO_2$ et aH_2O sont fixés; $Z = \log (aFe^{++}/a^{2+}H^+)$ est fixé également (cf. tab. VI-IV, réactions 17 et 18).

Remarque : La solution solide diopside - hedenbergite est **supposée idéale**, ce qui s'écarte peu de la réalité (Uchida, 1980 ; Uchida, 1981), et simplifie les calculs.

$$a_{\text{hed}}^{\text{px}} = X_{\text{hed}}^{\text{px}}$$

La solution solide tremolite - ferro-actinote est également **supposée idéale** :

$$a_{\text{trem}}^{\text{amph}} = (X_{\text{trem}}^{\text{amph}})^5$$

Les coefficients de partage entre pyroxènes et amphiboles sont mal connus. Les analyses de pyroxènes sont groupées entre hed₂₀ et hed₂₈, celles des amphiboles associées entre trem₇₀ et trem₈₀ ; ceci indique que le coefficient est **voisin de 1** :

hed_x à l'équilibre avec trem_(100-x).

La limite hed₂₅ - trem₇₅ résulte donc de quatre approximations successives : (1) sur la loi de mélange de la solution solide diopside - hedenbergite, (2) sur celle de la solution solide trémolite - ferro-actinote, (3) sur le coefficient de partage entre le pyroxène et l'amphibole qui n'est pas connu précisément, (4) sur les données thermodynamiques pour la ferro-actinote qui sont seulement estimées par le calcul (Helgeson et al., 1978, p.199 ; Uchida, 1981, p.45, fournissent des données).

La précision de ces limites est donc toute relative.

Au point F (fig. VI-2) est réalisé l'équilibre andradite - magnétite - hed₂₅ (- anhydrite - quartz). Log fO₂ est fixé à -21.59.

Pour un fluide composé à base de H₂O + CO₂, l'équilibre andradite - anhydrite correspond aussi avec la stabilité de la calcite.

XCO_2 est de ce fait fixée : $XCO_2 = 0.149$.

* La figure VI-3B, partie du diagramme précédent, présente les conditions de stabilité du pyroxène hed_{25} et de l'amphibole $trem_{75}$ à l'équilibre avec la magnétite (point F, fig. VI-2, $\log fO_2 = -21.59$), dans l'hypothèse où l'andradite n'apparaîtrait pas.

Soulignons que l'on admet que l'équilibre andradite - $trem_{75}$ est réalisé dans les mêmes conditions d'oxydation que celui entre l'andradite et hed_{25} . Les données disponibles sur les amphiboles ne permettent pas de le vérifier avec précision. Comme les deux équilibres se présentent dans des situations semblables, silicates-Mg inclus dans l'anhydrite juste en avant du front de grenatization, on suppose que les conditions d'oxydation sont à peu près les mêmes.

Les limites de stabilité du système calcite - magnésite - dolomite - solution sont tracées pour $XCO_2 = 0.5$. Elles sont seulement amorcées pour $XCO_2 = 0.4$, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025, et 0.01 et 0.005. Les limites pour $XCO_2 > 0.5$ sont superposées aux précédentes, à la non-idéalité du mélange près, car la représentation est "symétrique" par rapport à $XCO_2 = 0.5$.

La figure précise les conditions au **front I**, correspondant à la limite calcite - dolomite, et au **front II**, limite pyroxène - amphibole. Au premier, la solution est sous-saturée en silice, au second elle atteint la saturation au point A ($XCO_2 = 0.061$).

Avec fO_2 fixé par l'équilibre andradite - pyroxène - anhydrite, le pyroxène hed_{25} ne peut pas cristalliser directement aux dépens de la dolomite, sauf à très faible XCO_2 et pour une très forte sous-saturation en silice (et si le domaine de la solution solide forstérite - fayalite correspondante n'est pas atteint avant).

La zonalité 3 définie auparavant paraît donc impossible, si fO_2 est fixée au front I par l'équilibre anhydrite - andradite - pyroxène - magnétite réalisé en amont.

* Semblable à la précédente, la figure VI-3C représente les conditions au **front III**, lors de la réaction anhydrite - andradite. Avec un fluide saturé en silice, la réaction se produit au point III pour l'équilibre avec trem₇₅ (zonalité 1).

Le pyroxène ne peut pas être à l'équilibre avec le grenat (zonalité 2) lorsque le fluide est saturé en silice. Hed₂₅ apparaît seulement à droite du point B ($XCO_2 \leq 0.017$).

La figure VI-3C illustre donc bien les conditions de la zonalité 1 (sans pyroxène). Elle permettra de suivre l'évolution de la composition du fluide dans ce système de zones.

* La démonstration de l'instabilité du pyroxène au **front III**, donc l'impossibilité de la zonalité 2, aboutit à une contradiction : le pyroxène et cette zonalité existant effectivement.

Faut-il envisager des fluides originels localement sous-saturés en silice ? C'est peu vraisemblable. Les données sont insuffisamment précises pour en permettre une démonstration sans ambiguïté.

Pour un fluide saturé en silice, la zonalité 2 nécessite une configuration du diagramme Y - X du type de celle de la figure VI-3D ; la limite andradite - quartz aboutissant au dessus du point triple hed₂₅ - trem₇₅ - quartz (point II).

Cette topologie est-elle possible ?

La limite quartz - andradite est bien localisée. Les limites quartz - hed₂₅, quartz - trem₇₅ et hed₂₅ - trem₇₅ des figures VI-3B et VI-3C sont approximatives en raison des simplifications (liées à l'absence de données) signalées précédemment sur les solutions solides de pyroxènes et d'amphiboles, et sur leurs équilibres. Dans le cas des solutions solides réelles, les limites sont assez nettement déplacées (translation). Une rapide évaluation à l'aide des données de Uchida (1980, 1981) indique une translation vers des valeurs de Y et X plus

faibles pour hed_{25} - quartz. La translation de la limite trem_{75} - quartz devrait être moindre. Le point A serait alors situé à plus faible X et Y dans le diagramme. Ceci reste très approximatif.

Dans ce milieu peu perméable, la possibilité d'éventuels phénomènes de diffusion ne doit pas être totalement écartée.

Dans le cas réel, il est vraisemblable que la limite quartz - andradite intersecte celle des minéraux magnésiens. Cette intersection a lieu soit un peu en-dessous du point II (fig. VI-3D), soit un peu en-dessus suivant les conditions locales. Dans le premier cas, apparaît la zonalité 1, sans pyroxène, dans le second la zonalité 2, illustrée par la figure VI-3D (ses axes ne sont évidemment pas indexés).

VI.4.2.1.2 Evolution de la composition des fluides

* Les modifications chimiques au cours de la métasomatose (p. D) indiquent clairement le sens de variation de la composition du fluide, au moins dans le cas de certains constituants majeurs : il s'enrichit en CO_2 et perd de la silice et du fer.

Circulant "per ascensum" dans les fractures des micaschistes (depuis sa "source"), le fluide originel subit une forte augmentation de $f\text{O}_2$ et de XCO_2 (mais aussi de fS_2 , fH_2S ,...) lorsqu'il pénètre dans le système métasomatique. Ces variations de la composition du solvant contrôlent la solubilité des autres constituants, $\text{aSiO}_2(\text{aq})$, aCa^{++} , aMg^{++} , aFe^{++} ,..., et les diverses réactions. Ces réactions sont données dans le tableau VI-IV ; dans le sens de la dissolution pour ceux qui disparaissent, dans l'autre sens pour ceux qui se forment.

L'accroissement de XCO_2 est lié à la dissolution des carbonates ; dans le cas de l'anhydrite massive, il est aussi dû à la consommation de H_2O par la réaction anhydrite - andradite.

Pour une XCO_2 originelle faible (inconnue ; entre 0.01 et 0.005, par exemple), la valeur de $Y = \log (\text{aCa}^{++}/\text{a}^2\text{H}^+)$, dans

*** METALLOGENIE ***

la zone B (andradite), est fixée par la calcite. Si XCO_2 s'accroît (en restant inférieure à 0.5), il faut une diminution de aCa^{++} ou/et une augmentation de aH^+ pour rééquilibrer.

Une diminution de aCa^{++} nécessiterait la cristallisation de calcite. Ce dépôt est forcément limité par la faible porosité du milieu : c'est donc aH^+ qui augmente. Le fluide devient plus acide.

En conséquence, si aH^+ s'accroît, il y a **diminution simultanée et égale de Y et de X**. La composition du fluide évolue sur le diagramme Y - X suivant une droite de pente 1 (cf. Helgeson, 1967), depuis sa composition originelle S (position réelle inconnue), jusqu'à la saturation en andradite dans la zone B, pour $XCO_2 = 0.149$.

L'évolution sur la droite de pente 1, depuis la "source" profonde, jusqu'à la zone B, à grenat, s'effectue brutalement lors de l'entrée du fluide dans le skarn (limite lithologique micaschiste - grenatite) où le fluide devient à l'équilibre avec la calcite. XCO_2 augmente encore au front III en raison de la consommation de H_2O par la grenatisation.

Sur les figures VI-3C et VI-3D ont été tracées les **évolutions de composition** du fluide à travers les zonalités 1 (VI-3C) et 2 (VI-3D).

Dans le premier cas, le fluide reste **saturé en quartz** jusqu'au front III. Ensuite, **sous-saturé**, il évolue jusqu'au front I à XCO_2 constant. Dans le second, le fluide est saturé dans la zone A₂ jusqu'au front II, puis sous-saturé jusqu'au front I. XCO_2 dépasse dans ce cas légèrement la valeur précédente dans les zones A₂, A₁ et 0 (zonalité 2).

* Lors de l'évolution à XCO_2 croissant, la charge en silice du fluide diminue fortement du fait de l'abaissement de aH_2O (cf. VI.4.1.2 et VI.4.2.1.4).

Si la solution originelle était très magnésienne (X élevé), le pyroxène pourrait apparaître au cours de l'évolution

sur la droite de pente 1 (cas représenté par le point S', fig. VI-3C). Ce cas est-il possible.? Il paraît peu probable. Il serait réalisé dans le cas, très particulier, où les fluides géothermiques auraient pour origine des saumures évaporitiques.

VI.4.2.1.3 Influence de fO_2

* fO_2 contrôle l'oxydation du fer dissout et fixe la composition des pyroxènes (ou des amphiboles) à l'équilibre avec l'andradite et l'anhydrite (fig. VI-2). Hed₂₀ à hed₂₈ correspondent à $\log fO_2$ compris entre -21.16 et -21.81. Le pyroxène hed₂₈ est à peu près à l'équilibre avec l'association anhydrite - andradite - magnetite - pyrite - quartz ($\log fO_2 = -21.75$).

De nombreux travaux (Kurshakova, 1971 ; Gustafson, 1974 ; Liou, 1974 ; Taylor et Liou, 1978 ; Bird et Helgeson, 1981 ; Meinert, 1982 ; Einaudi et al., 1981) permettent de représenter les contraintes imposées pour la réalisation de l'équilibre **andradite - hedenbergite** dans un diagramme $\log fO_2 - T$ (figure VI-4).

Pour les équilibres entre phases solides, peu influencés par la pression, le diagramme donne une bonne représentation des variations possibles de fO_2 pour les conditions P-T de la métasomatose à Nicciolita. Il explique l'absence de certains minéraux.

Sur la figure VI-4 sont tracées les associations-tampons pour fO_2 (HM, MPyPo, QMF), les limites des équilibres suivants :

- (1) $3 \text{ hed} + 2 O_2 = 3 \text{ and} + \text{mag} + 9 \text{ qtz}$
- (2) $\text{and} + 2 \text{ qtz} = 2 \text{ hed} + \text{woll} + 0.5 O_2$

et les limites de l'équilibre (1) pour hed₂₅₋₄₀₋₅₀₋₇₅ lorsque $XCO_2 = 0.1$ environ, ainsi que la limite de stabilité de l'andradite :

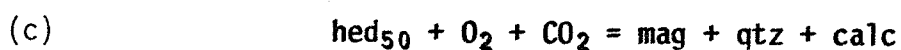
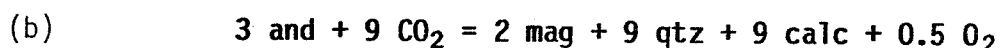
- (3) $\text{and} + 3 CO_2 = \text{hem} + 3 \text{ calc} + 3 \text{ qtz}$

pour $\text{XCO}_2 = 0.07$ et 0.18 , et la wollastonite pour :



quand $\text{XCO}_2 = 0.04$ et 0.14 .

Le diagramme présente, encore, pour $\text{XCO}_2 = 0.08$, les limites de diverses réactions :



et (d) une approximation de la transformation $\text{hed}_{20} - \text{forst}_{80}$.

(Ilv) situe la limite approximative correspondant à la réaction **ilvaïte - hedenbergite** (Gustafson, 1974).

Pour ne pas compliquer exagérément la figure, le domaine de la **sidérite** (French, 1971) n'a pas été représenté. Il se situe à des températures et $f\text{O}_2$ plus faibles. Ce minéral est très rare à Niccioleta, et vraisemblablement tardif.

La zone pointillée situe le domaine où s'effectue, à Niccioleta, la **transformation de l'anhydrite en andradite**. Le diagramme ne tient toutefois pas compte des limitations imposées par la réaction pyroxène - amphibole étudiée par ailleurs, ni des variations de la charge en silice du fluide. Le diagramme explique bien l'absence d'ilvaïte quand les valeurs de $f\text{O}_2$ sont trop élevées. Ce sont les conditions très oxydantes imposées par l'anhydrite qui empêchent la formation de ce minéral dans les skarns de Niccioleta, alors qu'il est si abondant dans d'autres gîtes de Toscane et de l'île d'Elbe.

Suivant Burton et al. (1982), la présence de **manganèse** permet de réaliser l'équilibre pyroxène - andradite (et de l'ilvaïte ?) dans des conditions plus oxydantes. Ce facteur intervient peu à Niccioleta où,

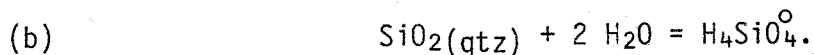
à l'opposé d'autres gîtes toscans, les teneurs en Mn sont très basses. Cette pauvreté en manganèse indique-t-elle l'absence d'influence magmatique directe sur le fluide (Garcia D., communication orale) ? L'absence de wollastonite s'explique aisément (réaction 4, fig. VI-4); ce minéral est incompatible avec les solutions riches en Fe et avec les milieux oxydants (Rose et Burt, 1979) ; pour XCO_2 entre 0.05 et 0.149, il faudrait des températures de l'ordre de 500 - 550°C.

* Pour les pyroxènes hed_{20-30} , les figures VI-3B, -3C, -3D restent globalement valables. Les modifications sont mineures ; par exemple les équilibres au front III sont réalisés pour $XCO_2 = 0.164$ dans le cas de hed_{20} ($\log fO_2 = -21.16$) et 0.141 dans celui de hed_{28} ($\log fO_2 = -21.81$).

VI.4.2.1.4 Influence de $aSiO_2(aq)$

* La solubilité de la silice dépend directement de XCO_2 . Maximale dans l'eau pure ($aH_2O = 1$), elle décroît fortement en fonction de XCO_2 (Novgorodov, 1975). De nombreuses observations pétrologiques et l'étude des inclusions fluides des skarns (p. C) montrent que la solution minéralisatrice était **très pauvre en CO_2** avant de pénétrer dans les évaporites ($XCO_2 \approx 0$; $H_2O + 10\%$ pds NaCl). Par contre elle était à peu près saturée en silice.

L'accroissement de XCO_2 (et de fH_2S dans une moindre mesure), au droit des évaporites, a pour conséquence la **saturation du fluide en silice** et la cristallisation des silicates ; l'andradite, en présence de fer, aux dépens de l'anhydrite. Le grenat cristallise en fait lorsque la saturation en silice est proche de celle du quartz. Pour l'équilibre ci-dessous, qui fixe la saturation en quartz,



$K(a)$ et $K(b)$ = constantes à P et T fixés.

La réaction (b) prend en compte la mise en solution de la silice sous la forme $SiO_2.2H_2O$, complexe le plus abondant dans les

solutions aqueuses chlorurées aux conditions P-T considérées. En négligeant l'influence des autres complexes, on peut préciser l'action de XCO_2 sur la cristallisation des silicates et l'évolution de la composition du fluide au cours des transformations.

$$K(a) = \frac{a\text{SiO}_2(\text{aq})}{a\text{SiO}_2(\text{qtz})}$$

$$a\text{SiO}_2(\text{qtz}) = 1$$

$$\text{A saturation : } a\text{SiO}_2(\text{aq sat.}) = K(a).$$

En définissant R_{Si} , le taux de saturation du fluide vis à vis du quartz :

$$R_{\text{Si}} = \frac{a\text{SiO}_2(\text{aq})}{a\text{SiO}_2(\text{aq sat. quartz})}$$

il vient :

$$R_{\text{Si}} = \frac{a\text{SiO}_2(\text{aq})}{K(a)}$$

$$K(b) = \frac{a\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}{a\text{SiO}_2(\text{qtz}) * a^2\text{H}_2\text{O}}$$

$$R_{\text{Si}} = \frac{1}{K(b)} * \frac{a\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}{a^2\text{H}_2\text{O}}$$

Pour R_{Si} fixé, si XCO_2 augmente, $a\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}$ diminue en fonction du carré de $a\text{H}_2\text{O}$. Pour $R_{\text{Si}} = 1/1$, si XCO_2 passe de 0 à 0.20 puis 0.40, le fluide, sur-saturé, se décharge d'environ 25 %, puis 50 % de la silice dissoute. Les silicates cristallisent. L'**andradite** est le silicate stable dans ces conditions P-T, en présence de Ca et Fe^{3+} et à saturation en silice.

Au cours de son évolution sur la droite de pente 1, jusqu'au point III (fig. VI-3C), pour XCO_2 passant de 0.01 à 0.149, le fluide se décharge d'environ 20 % de la silice dissoute, tout en restant à

saturation avec le quartz. Entre le front III et le front I, à $XCO_2 = 0.149$, la cristallisation des silicates-Mg entraîne l'augmentation de aMg^{++} et la sous-saturation progressive du fluide. Au front I, et dans la zone 0, R_{Si} atteint 0.289 environ.

Dans le système métasomatique, le fluide a déposé approximativement 77 % de son contenu initial en silice.

VI.4.2.1.5 Les espèces sulfurées

A saturation en silice, la cristallisation de l'andradite à l'équilibre avec la magnétite impose Y au minimum égal à 5.85 ($XCO_2 = 0.164$ et $\log fO_2 = -21.16$) pour les minéraux magnésiens $hed_{20} - trem_{80}$. Y est au minimum de 5.88 ($XCO_2 = 0.141$, $\log fO_2 = -21.81$) pour $hed_{28} - trem_{72}$.

Dans le premier cas, l'équilibre anhydrite - andradite fixe fS_2 très en dessous de la stabilité de la pyrite (fig VI-2) : pour $Y > 5.85$, $\log fS_2 > -6.447$; pour la pyrite, il faudrait $\log fS_2 > -4.345$, elle n'est pas stable.

Dans le second cas : pour $Y > 5.88$, $\log fS_2 < -4.546$; la pyrite nécessite $\log fS_2 > -4.784$. Les silicates $hed_{28} - trem_{72}$ se situent donc à la limite de stabilité de la pyrite ($\log fS_2 = -4.681$ pour l'équilibre anhydrite - pyrite - magnétite - andradite).

Toutefois, dans les conditions P-T considérées, les espèces sulfurées dominantes dans les fluides sont H_2S , et SO_2 à forte fO_2 (Barnes, 1979).

La fugacité de H_2S (fH_2S), ou de SO_2 , est fixée par la réaction **anhydrite - andradite**. Mieux que fS_2 , fH_2S représente la charge en soufre de la solution : pour $Y = 5.85$ à 5.88, fH_2S est compris entre 0.172 et 3.328.

Pour une pression totale de 1000 bars la concentration de ce gaz influe peu sur aH_2O . Cette influence a été négligée dans les calculs.

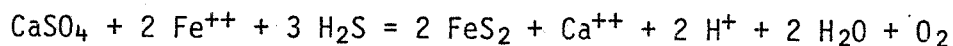
La transformation anhydrite - grenat, avec Ca inerte, maintient donc fH_2S à un niveau très bas qui ne permet pas la formation de la pyrite. Celle-ci ne devient stable qu'au voisinage du pyroxène hed_{28-30} , ce qui correspond à une limite effective pour la grenatization. Sur le terrain, andradite et pyrite sont peu associés.

VI.4.2.2 La pyritisation

* La réaction anhydrite \rightarrow pyrite a une grande importance à Niccioleta ; elle est à l'origine de la plupart des amas pyriteux exploités. Toutefois, certains d'entre eux doivent dériver de substitutions de carbonates ; ceux encaissés dans le Calcare Cavernoso, par exemple.

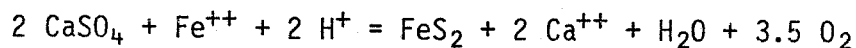
VI.4.2.2.1 Conditions générales

* La transformation de l'anhydrite massive en pyrite, à volume constant, correspond à la réaction (p. D) :



A l'inverse de la grenatization, lors de la pyritisation du sulfate, Ca se comporte comme un "élément parfaitement mobile". Dans ce cas $a\text{Ca}^{++}$ est fixé à l'extérieur du système, en amont.

La conservation du volume peut-être due localement à des déplacements de pyrite. Le sulfure peut alors se former par la réaction ci-dessous, avec S inerte :



* Les contacts anhydrite - pyrite sont souvent soulignés par la magnétite, pseudomorphosant l'hématite.

La calcite existe au cours des phases tardives de la formation de la pyrite ; l'association à calcite et pyrite, parfois géodique, bien représentée au toit des lentilles du Nord de la mine, prouve que XCO_2 était alors assez élevée. La calcite était-elle

stable au cours des phases précoces, durant la sulfuration de l'anhydrite ? C'est probable.

En avant du **front de pyritisation**, la dolomite, disséminée dans l'anhydrite, se transforme parfois en **amphibole** proche de trem75. On n'y connaît pas de pyroxène hed25. Les amas pyriteux sont fréquemment connexes de puissants amas de pyroxénite massive (hed40-65), avec ou sans pyrite, nés par dédolomitisation. La stabilité de ces silicates prouve que Y était élevé lors du dépôt de la pyrite, sans atteindre toutefois le seuil de cristallisation de l'andradite.

* **La composition isotopique du soufre** (Cortecci et al., 1980) met en évidence un déséquilibre entre sulfate et sulfure, tout en suggérant une genèse à haute température. $\delta^{34}\text{S}$ pour l'anhydrite est en moyenne de $+15\text{‰}$ et de $+10\text{‰}$ pour la pyrite. Suivant Ohmoto et Rye (1979), l'équilibre serait réalisé entre 854 et 1107°C. C'est excessif dans un environnement épizonal, loin de toute intrusion magmatique. Notons qu'à 475°C une anhydrite à $\delta_{34}\text{S} = +15\text{‰}$ serait à l'équilibre avec une pyrite à $\delta^{34}\text{S} = +1.4 \pm 1\text{‰}$.

* Ces faits suggèrent que l'anhydrite se transforme en pyrite, lorsque XCO_2 est fixé par le fluide à un niveau trop élevé (> 0.14 à 0.16), et Y à une valeur trop basse, pour que l'andradite soit stable.

Y dépendant surtout de XCO_2 , ces conditions doivent être remplies lorsque le fluide qui pénètre dans le sulfate a traversé auparavant de la dolomie massive en cours de skarnification. XCO_2 est élevée à la sortie des carbonates. Le fluide est sous-saturé en quartz (cf. VI.4.3), alors que $f\text{O}_2$ augmente. Ces variations empêchent la formation de l'andradite et favorisent celle de l'amphibole, aux dépens de la dolomite disséminée, au moins tant que la sous-saturation n'est pas excessive.

VI.4.2.2.2 Mécanismes de la pyritisation

* Pour un solvant constitué essentiellement de H_2O et CO_2 ($\text{XH}_2\text{O} + \text{XCO}_2 = 1$), $a\text{H}_2\text{O}$ et $a\text{CO}_2$ sont fixées par les proportions du

mélange. La dissolution de l'anhydrite suivant la réaction 20 (tab. VI-IV) correspond à l'équation (dans cette équation, les activités des minéraux, égales à 1, sont éliminées) :

$$Y = -26.161 - \log a_{H_2O} - 0.5 \log f_{S_2} - 1.5 \log f_{O_2},$$

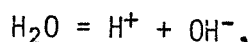
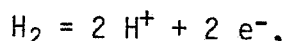
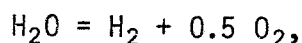
$$(Y = \log (a_{Ca^{++}}/a_{H^+}^2)).$$

La solution infiltrante contient du CO_2 ; en présence de Ca, elle tend à s'équilibrer avec un carbonate : la dolomite, si X est élevé, ou la calcite (réaction 2, tableau VI-IV) suivant l'équation ci-dessous, pour $CaCO_3$:

$$Y = 5.815 - \log a_{CO_2} - \log a_{H_2O}$$

* Pour la transformation anhydrite - pyrite, le calcium se comporte en constituant parfaitement mobile. Dans le cas où la calcite ne serait pas stable, $a_{Ca^{++}}$ serait fixée par la dissolution de l'anhydrite.

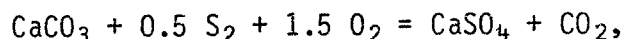
En raison de l'apport de Fe, qui entretient la réaction anhydrite - pyrite, lorsque le fluide atteint le front, f_{O_2} s'accroît brutalement, mais X_{CO_2} , donc a_{CO_2} et a_{H_2O} , varient peu. Par le biais des équilibres de l'eau :



si f_{O_2} augmente avec a_{H_2O} constant, l'acidité du fluide a_{H^+} diminue, dans le cas où H_2O est bien la seule source de H^+ . La calcite ne serait pas stable.

Si la solution infiltrante est relativement riche en CO_2 , l'anhydrite se transforme en pyrite sans que le fluide s'équilibre avec la calcite, au moins tant que le milieu est très oxydant. Le fluide subit des variations considérables de f_{O_2} (du domaine de la pyrrhotite à celui de l'hématite). Sur le terrain, l'association calcite - pyrite a effectivement un caractère tardif ; elle est réalisée lorsque f_{O_2} a diminué.

* Sur la figure VI-5, partie centrale du diagramme $\log fS_2$ - $\log fO_2$ (fig. VI-2, même notations), est reportée l'évolution des limites de l'équilibre calcite - anhydrite :



pour $XCO_2 = 0.001$ à 1 . La réaction : $anh = and + mag + qtz$ (limite 3), quasi indépendante de XCO_2 , est à l'équilibre avec la calcite pour $XCO_2 = 0.14$ à 0.16 . Ceci est conforme aux calculs précédents et à la figure VI-2.

Pour les conditions les plus oxydantes, la cristallisation de la pyrite ne peut pas s'effectuer à l'équilibre avec la calcite (fig. VI-5).

Une sous-saturation en silice de la solution infiltrante déplace l'équilibre anhydrite - andradite en direction de l'origine, donc des XCO_2 faibles. Si XCO_2 est imposée à une valeur relativement élevée, l'andradite ne peut pas se former. Les points K_1 et K_2 (fig. VI-5) situent la position de l'équilibre ci-dessus pour $R_{Si} = 1/2$ et $1/5$. En ces deux points, l'andradite serait stable si XCO_2 ne dépassait pas 0.048 et 0.015 respectivement (et pour $\log fO_2 = -21.92$ et -22.14).

La sous-saturation en silice élargit donc le domaine où l'anhydrite peut se transformer en pyrite, en repoussant le champ du grenat vers des XCO_2 plus faibles.

* La présence d'hématite (transformée en magnétite) précoce, parfois conservée dans la pyrite, indique des conditions très oxydantes ($\log fO_2 > -20.41$) au tout début des transformations. Ces conditions paraissent imposées par l'anhydrite tant que l'influence du fluide, réducteur ($\log fO_2 < -23$ à l'origine), reste faible.

* La formation de la pyrite, en admettant qu'elle est toujours réalisée à l'équilibre avec la magnétite, a lieu dans des conditions variables, indiquées par la figure VI-5.

- Quand le milieu est **très oxydant**, entre L et HMPy, la transformation anhydrite - pyrite doit être hors équilibre avec la calcite, quelle que soit XCO_2 .
- Lorsque les conditions sont **moins oxydantes**, entre K et L (ou K_1 , K_2 et L, suivant la sous-saturation), la transformation s'effectue :
 - * hors équilibre avec $CaCO_3$ si XCO_2 est faible,
 - * à l'équilibre, si XCO_2 est suffisant ; par exemple XCO_2 = 0.144, 0.048 et 0.015 pour K, K_1 , K_2 .
- Pour des conditions **assez réductrices**, à gauche de K (ou K_1 , ou K_2), pourrait apparaître une association à pyrite - magnétite - grenat, et même la pyrrhotite, à partir de MPyPo.

En fait FeS se forme plutôt à partir de la pyrite que par réduction directe de l'anhydrite. Probablement, pour les conditions les plus réductrices, l'équilibre pyrite - magnétite n'est-il plus réalisé ; la fugacité de S_2 étant fixée à une valeur trop élevée par la réaction anhydrite - pyrite.

Ces interprétations se corrélient bien avec les observations.

(1) La transformation anhydrite - andradite ne se produit pas, en général, au voisinage des amas de dolomie massive (pyroxénite). (2) Elle s'effectue plutôt dans des situations isolées, lorsque des fractures dans les micaschistes drainent directement les solutions dans l'anhydrite. La grenatisation s'y étend parfois de manière stratoïde dans les lits riches en dolomite disséminée. (3) Au contraire pyrite et pyroxénite sont souvent juxtaposées et fréquemment associées.

VI.4.2.3 Contrôle silicate - sulfure

L'étude de la grenatisation et de la pyritisation met en évidence l'**influence prépondérante de XCO_2 et fO_2** , et de leurs variations, pour le contrôle des transformations de l'anhydrite. Les transformations du sulfate libèrent des quantités importantes de O_2 ; elles sont à l'origine des conditions très oxydantes du milieu.

La première transformation consomme H_2O (5 moles / 3 moles d'anhydrite), la seconde en produit (2 moles / 1 mole d'anhydrite). Dans le premier cas XCO_2 s'accroît, la silice se dépose. Dans le second cas aH_2O augmente ; le fluide se sous-sature en silice puisque aucun silicate ne peut se dissoudre, il n'y en a pas dans le sulfate massif.

*** L'anhydrite tend à imposer des conditions très oxydantes** ($\log fO_2 > -20.41$). Au contraire, le fluide hydrothermal originel est certainement très réducteur ($\log fO_2 < -23$). La **tendance générale** des transformations reflète une décroissance de fO_2 au cours de la métasomatose prograde. Le retour à des conditions plus oxydantes, avec réapparition de l'hématite, marque la phase rétrograde.

Tant que le flux de la solution qui pénètre dans l'anhydrite est faible (basse perméabilité du sulfate presque intact), l'anhydrite impose un état d'oxydation très élevé à ce fluide. Lorsque la perméabilité s'accroît, les caractéristiques de la solution prennent peu à peu l'ascendant et le milieu devient plus réducteur. Lors de l'arrêt de l'hydrothermalisme, le phénomène s'inverse à la suite de la diminution du flux hydrothermal.

Remarque : Le modèle de métasomatose par infiltration ne prenant pas en compte les variations de flux hydrothermal et leurs conséquences, il est évident que l'interprétation ci-dessus se situe en marge de ce modèle. Le modèle reconstitue en quelque sorte le phénomène hydrochimique en régime permanent (à l'instant t), nous essayons de faire intervenir dans l'alinéa précédent, quelques facteurs d'ordre transitoire.

*** En résumé, la métasomatose de l'anhydrite est contrôlée de la manière présentée ci-dessous.**

Le diagramme $\log fO_2 - \log (aCa^{++}/aFe^{++})$, figure VI-6, permet de suivre ces phénomènes. Il présente les conditions des **transformations sulfate - sulfures** en fonction de fO_2 . Le domaine de l'andradite est représenté seulement dans celui où les sulfures ne sont pas

stables. La limite anhydrite - andradite est tracée pour $R_{Si} = 1/1, 1/2, 1/4, 1/10$. La sous-saturation diminue le champ de l'andradite et surtout le **repousse vers les hautes valeurs de $\log (aCa^{++}/aFe^{++})$** , au profit de la pyrite.

- 1- Si le fluide est saturé en quartz et à l'équilibre avec la calcite, il y a formation **d'andradite**, avec $-21.81 < \log fO_2 < -21.59$ ($hed_{28} - hed_{20}$). fS_2 et fH_2S sont fixés alors à des valeurs basses par l'équilibre anhydrite - andradite. XCO_2 est de l'ordre de 0.16 à 0.14 à l'interface sulfate - grenat.

Ce cas se présente lorsque le fluide est "**primaire**", c'est à dire lorsque, provenant des fractures des micaschistes, il pénètre directement dans l'anhydrite.

Sur la figure VI-6, le fluide originel, réducteur, est situé dans, ou à proximité de, la zone à pyrrhotite. A fO_2 croissant, et XCO_2 croissant avec la calcite stable, la valeur de $\log (aCa^{++}/aFe^{++})$ diminue légèrement. Saturé en quartz le fluide évolue dans le domaine du grenat (évolution 1) et les conditions au front de l'anhydrite s'établissent entre K et g (hed_{28-20}).

- 2- Quand le fluide est "**secondaire**", lorsqu'il a traversé une zone de dédolomitisation avant de percoler dans l'anhydrite, il est sous-saturé en silice et ses principaux paramètres chimiques - aCa^{++} , XCO_2 - sont imposés, au droit des carbonates. L'anhydrite est alors transformée en **pyrite**. La réaction est à l'équilibre, ou hors-équilibre avec la calcite, suivant les valeurs imposées à XCO_2 .

Pour ce fluide secondaire, originellement à l'équilibre avec la calcite dans la zone des carbonates située en amont, XCO_2 est élevée, donc aCa^{++} est faible ; $\log (aCa^{++}/aFe^{++})$ est plus faible que dans le cas précédent. La pyrite étant stable en amont (zone de dédolomitisation), le fluide se trouve déjà dans le domaine de la

pyrite ; $\log fO_2$ est compris entre les limites b et d (hed₆₅₋₄₀, fig VI-6).

A fO_2 croissant, la composition du fluide franchit la limite anhydrite - pyrite (évolution 2), celle de l'andradite étant maintenue en retrait par la sous-saturation plus ou moins forte en quartz.

Le tableau VI-VII donne une représentation schématique de ces relations pour les équilibres avec la magnétite.

* L'insuffisance des connaissances sur les séries **trémolite - actinote et talc - minnesotaïte** ne permet malheureusement pas de déterminer plus précisément les variations de tous les paramètres chimiques importants, au cours des transformations.

* Les valeurs de fS_2 et fH_2S sont fixées par la **réaction de désulfatation** tant que l'anhydrite se transforme en grenat, et vraisemblablement par les **équilibres oxydes - sulfures**, lors de la sulfuration. Les rares micro-inclusions de pyrrhotite disséminées dans la pyrite indiquent que le domaine de ce minéral a été atteint très ponctuellement, à l'échelle du réseau cristallin.

* D'une manière plus générale, les transformations de l'anhydrite mettent bien en évidence :

- Certains aspects de la **composition du fluide hydrothermal** originel, comme sa pauvreté en O_2 et CO_2 , sa richesse en Fe et silice.
- Le rôle prépondérant des **variations de la composition du solvant**, dont les constituants sont par ailleurs les plus mobiles, pour le **"pilotage"** des transformations hydrothermales.

- Par voie de conséquence, le **rôle des roches constituées à base d'éléments "fluides"** (carbonates, sulfates,... hydrocarbures ?) comme contrôle lithologique et en fait chimique de la métallogénèse hydrothermale. Ces roches, en se transformant, **modifient la composition du solvant**, ce qui entraîne des variations très importantes de la solubilité des substances dissoutes et fixe la nature et la composition des minéraux qui se déposent.
- L'importance du **trajet suivi par les solutions** avant de pénétrer dans le sulfate. Dans un système composé de trois substrats principaux, et compte-tenu du circuit géothermique, les trajets de base possibles sont peu nombreux :
 - * schistes → anhydrite,
 - * schistes → dolomie → anhydrite,
 - * schistes → anhydrite → dolomie.

L'étude des transformations de l'anhydrite a permis d'envisager les conséquences des deux premiers cas sur la métasomatose de l'anhydrite.

VI.4.3 LES TRANSFORMATIONS DE LA DOLOMIE MASSIVE

Les roches carbonatées sont des substrats habituels des skarns. Leurs conditions de transformations sont bien connues grâce à de nombreux travaux. L'intérêt de l'étude de la lignée carbonatée dans le cas de Niccioleta, où elle s'observe assez mal, réside dans son influence sur la métasomatose des sulfates.

VI.4.3.1 Sommaire des observations

* La dolomie massive est, à l'échelle du gisement, beaucoup plus transformée que l'anhydrite. D'importants amas massifs et stratoïdes de pyroxénite ± pyrite sont souvent situés sous la pyrite et au mur des lentilles d'anhydrite. Sans intérêt économique, le **front de dédolomitisation** est rarement exposé. Il est masqué par l'intensité des transformations tardives en amphibole (tremolite - actinote) et talc-Fe ($Fe/Fe+Mg \approx 0.28$).

Toute l'amphibole (trem_{43-60}) n'est pas tardive. Une partie représente une étape de la transformation de la dolomie en pyroxénite. Souvent, les observations, comme les analyses, ne permettent pas une distinction rigoureuse.

* Sans que les cristaux soient optiquement zonés, la **composition du pyroxène** varie entre hed_{40} et hed_{65} environ. Certains individus en micro-inclusions dans l'unité 3 des cristaux de pyrite (Arnold, 1973 ; p. D) atteignent hed_{75} ; cette unité est la trace d'une transformation momentanée d'une partie de la pyrite en pyrrhotite.

Quelques décimètres en retrait du front de dédolomitisation, l'**andradite** se développe parfois aux dépens du pyroxène. Des reliques de celui-ci, souvent transformées en amphibole, sont conservées dans la grenatite, où elles dessinent les anciens cristaux.

La pyrite, synchrone (p. D), est abondante dans certains faciès de pyroxénite qui passent progressivement à la pyrite massive. La magnétite y est fréquente, mais l'hématite est secondaire. De la même manière, le quartz et la calcite sont présents, mais en partie tardifs.

La **composition isotopique** de la pyrite associée aux pyroxénites ne diffère pas, semble-t-il, de celle associée à l'anhydrite (Cortecci et al., 1980). Cette homogénéité de composition, qui s'étend à l'échelle régionale, à Gavorrano et au gisement métasomatique et hydrothermal de Valle del Temperino (Tanelli et Lattanzi, 1981), prouve que ce sont les conditions hydrothermales qui fixent le rapport isotopique de S. Celui du fluide peut être estimé à $\delta^{34}\text{S} = +9 \text{ ‰}$ à l'aide des équations de Ohmoto et Rye (1979).

En résumé ; il se développe une zonalité primaire assez peu nette avec succession de l'amphibole, du pyroxène et localement du grenat, dans des conditions proches de l'équilibre magnétite - pyrite. Parfois elles atteignent le domaine de la pyrrhotite. Cette zonalité, assez commune dans les skarns

carbonatés, est à rapprocher de la succession observée au front de transformation de l'anhydrite.

Le tableau VI-VIII résume les différentes étapes de la **lignée carbonatée** et certaines limites des principaux paramètres chimiques.

VI.4.3.2 Conditions pour le système Ca-Fe-Mg-Si-H-O-C-S-(Cl)

* La composition du pyroxène rend compte des **conditions réductrices** de la métasomatose carbonatée. A $\text{hed}_{40-50-65}$ correspondent $\log f_{\text{O}_2} = -22.51, -22.95$ et -23.43 respectivement, et au minimum -23.74 pour hed_{75} (et MPo) (fig. VI-2).

Ces conditions sont, ce qui était prévisible, nettement plus **réductrices** que celles au droit de l'anhydrite. Elles indiquent un fluide originel fortement réducteur : $\log f_{\text{O}_2} \leq -23$ à -24 .

Les transformations des fronts I et II n'influent pas sur f_{O_2} , fixée au front III par l'andradite. Sur la figure VI-4, la zone hachurée situe le domaine **$\log f_{\text{O}_2} - T$** des transformations de la lignée carbonatée.

L'unité 3 des cristaux de pyrite, trace d'un début de recristallisation centripète en pyrrhotite, marque le **stade ultime de la métasomatose prograde**. Celui où l'influence du fluide hydrothermal a été maximale. Pour ces conditions extrêmes, le domaine de l'ilvaïte est atteint vers 460°C . Ce minéral, très rare à Niccioleta, a été signalé par Halbani (1976) ; nous ne l'y avons pas rencontré.

* Le diagramme Y - X (fig. VI-7) situe les domaines de stabilité de l'andradite, des pyroxènes et des amphiboles. Il fixe certaines limites pour XCO_2 , $\text{aSiO}_2(\text{aq})$, X et Y, à chacun des fronts. Toutefois, les résultats qu'il fournit sont à considérer de manière critique, compte-tenu des incertitudes sur les propriétés des minéraux magnésiens.

La figure VI-7 est triple. Elle présente les limites des domaines de stabilité pour les équilibres :

andradite - hed₄₀ - trem₆₀,

andradite - hed₅₀ - trem₅₀,

andradite - hed₆₅ - trem₃₅.

Pour chacun d'eux, les valeurs de $\log f_{O_2}$ sont obtenues par la figure VI-2, avec MPy pour hed₄₀₋₅₀ (limites d et c), et MPo pour hed₆₅ (limite b). Les équilibres des carbonates sont superposés.

Ci-dessous, le groupement par trois des valeurs calculées se réfère toujours à hed₄₀₋₅₀₋₆₅, sauf indication contraire.

Suivant le diagramme, le pyroxène ne pourrait exister, à droite des points A, B, C (pour hed₄₀₋₅₀₋₆₅) que pour des charges en CO₂ très faibles ($X_{CO_2} < 0.020, 0.012, 0.006$), et pour des fluides sous-saturés en silice ($R_{Si} = 0.50, 0.41, 0.30$).

Réapparaît ici un problème déjà rencontré lors de la métasomatose de l'anhydrite : l'impossibilité théorique de la zonalité andradite - pyroxène - amphibole.

Dans le cas présent, et à l'inverse de ce qui se passe dans le sulfate, le **pyroxènes est très abondant**, le grenat et l'amphibole sont seulement accessoires. Le quartz est parfois intimement associé au pyroxène ; il lui est probablement synchrone. Une sous-saturation importante du fluide en silice n'est pas concevable au droit de la zone à pyroxène. Il faut admettre que l'imprécision des données concernant le pyroxène et l'amphibole ne permet pas de fixer correctement leurs limites de stabilité réelles sur la figure VI-7. Les écarts sont d'autant plus importants que les minéraux concernés sont des termes médians des solutions solides, ceux qui a priori s'écartent le plus du comportement idéal.

* Heureusement, la limite andradite - quartz, peu affectée par ces problèmes, est correctement située. La cristallisation du grenat fixe la charge en CO₂ maximale au front III : $X_{CO_2} = 0.12, 0.11, 0.10$ sur la limite andradite - quartz (points I, J, K).

Aux fronts I et II, XCO_2 égale au **minimum** sa valeur au front III. Au front I, sur la limite dolomite - calcite, les points I', J' et K' correspondent à ces minima. Ils permettent de calculer la sous-saturation maximale du fluide à ce front : $R_{Si} \leq 0.30, 0.31, 0.33$, respectivement pour trem₆₀₋₅₀₋₃₅.

Au front I, pour l'équilibre dolomite - calcite - amphibole, les limites possibles de R_{Si} et XCO_2 sont bien déterminées : $1/3 \leq R_{Si} \leq 1/2$, avec $XCO_2 > 0.10$ (et < 0.5). Les conditions au front II ne peuvent pas être fixées avec précision ; elles sont intermédiaires de celles des fronts I et III.

* La pyrite associée à la pyroxénite est d'origine hydrothermale, Fe et S sont alors apportés par le fluide. Les équilibres MPy (hed₄₀₋₅₀) et MPo (hed₆₅) fixent les valeurs minimales de $\log fS_2$, entre -5.25 et -6.15, soit pour $\log fH_2S$, de 0.52 à 0.60 environ.

* En aval d'une zone de dédolomitisation, c'est à dire en aval du front I, si le fluide résultant ($XCO_2 > 0.10$, $R_{Si} = 1/2$ à $1/3$, $\log fS_2 > -5.25$) pénètre dans l'anhydrite, le sulfate sera transformé en pyrite conformément aux mécanismes indiqués précédemment.

En résumé, l'étude de la lignée carbonatée met en évidence :

1/ La nature réductrice ($\log fO_2 \approx -23$ à -24) et la faible charge carbonatée du fluide originel lors de sa pénétration dans la zone des skarns, et sa relative richesse en H_2S ($\log fH_2S \approx 0.50 - 0.60$).

2/ La charge carbonatée élevée ($XCO_2 > 0.10$) et la sous-saturation en silice ($R_{Si} = 1/2$ à $1/3$) à la sortie des carbonates, ce qui entraînera en aval la transformation de l'anhydrite en pyrite.

3/ Les valeurs limites des paramètres X et Y, aux fronts III et I, sont donnés directement par la figure VI-7 pour certaines conditions particulières détaillées dans le texte.

VI.4.4 LES TRANSFORMATIONS DES MICASCHISTES

Les transformations des micaschistes sont extrêmement importantes pour l'étude des fluides minéralisateurs. Elles seules font intervenir deux composants majeurs des solutions : Na et K.

VI.4.4.1 Observations et analyses

* Au contact, et surtout au mur (fluides ascendants), des lentilles d'évaporites transformées, ou non, en grenatite, pyrite ou pyroxénite, les schistes sont remplacés sur quelques décimètres d'épaisseur par de l'épidotite massive (p. D).

L'association minéralogique, d'origine métamorphique, à quartz + muscovite + albite ± chlorite-I ± dolomite (p. A) cède la place à une association présentant un nombre réduit de phases : quartz + épidote (± pyroxène ou amphibole ± calcite et parfois chlorite-II). La pyrite est fréquente, l'hématite aussi, mais cette dernière est en partie tardive.

Les principales transformations sont celles de la muscovite et de l'albite en épidote, à Al et volume constants, avec dissolution partielle du quartz. La chlorite-I étant très peu abondante dans les faciès associés aux évaporites, sa transformation a moins d'importance. Les données thermodynamiques concernant ces chlorites sont d'ailleurs très incertaines. La dolomite donne du pyroxène ou de l'amphibole. Conservés intacts, les minéraux titanés, sphène et ilménite, soulignent l'ancienne schistosité.

L'adulaire apparaît sporadiquement. Il est plutôt tardif. Une auréole d'adularisation existe dans les schistes, à la

périphérie de la zone épidotisée. Eloignée de la minéralisation, cette auréole, diffuse, est mal définie.

La présence du **grenat** est exceptionnelle dans l'épidotite ; il s'agit alors d'un **grenat très alumineux** (jusqu'à gross₄₀).

Parfois des lits phylliteux (millimétriques) de l'anhydrite sont transformés en épidote, sans que le sulfate au contact en soit affecté.

* L'étude géochimique (p. D) a montré les caractères essentiels de ces transformations ; l'inertie de Al et Ti, le lessivage total de Na et K et partiel d'une partie de la silice, l'arrivée massive de Ca et Fe.

Une faible partie du potassium libéré se fixe sous forme d'adulaire dans les schistes avoisinants.

Les épidotes zonées (Ps₂₇ à Ps₄₀, moyenne Ps₃₃) montrent l'accroissement progressif de $x_{Fe}^{épid}$ au cours de la transformation.

Le pyroxène (hed₄₀₋₆₅) est semblable à celui des pyroxénites massives ; peut-être est-il très légèrement plus alumineux ? Al₂O₃ moyen des pyroxènes égale 0.25 dans les épidotites, et seulement 0.18 dans les pyroxénites (tableau V-IX).

VI.4.4.2 Limites de fO_2 , XCO_2 , Y et $\log (aFe^{+++}/a^3H^+)$

* La composition du pyroxène suggère des conditions voisines de celles en vigueur au cours de la transformation de la dolomie massive : $\log fO_2 = -22.51$ à -23.46 .

L'hématite, et l'existence sporadique d'épidote connexe de l'anhydrite, supposent au contraire des conditions beaucoup plus oxydantes. Il en est de même pour l'hématite contenue en micro-inclusions dans de nombreuses épidotes ($\log fO_2 > -20.41$).

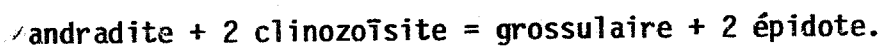
Holdaway (1972), Liou (1973) ont précisé le domaine de stabilité de l'épidote et du grenat vers 3 à 5 kilobar et 600 à 700°C. L'extrapolation de leurs résultats serait hasardeuse. Retenons seulement que l'épidote est stable dans un large domaine de fO_2 : de QMF environ, jusqu'au-delà de HM (Cf. fig. VI-4), ce qui recouvre très largement nos résultats précédents. Par ailleurs $X_{Fe}^{épid}$ varie en fonction de fO_2 . Le terme le plus alumineux correspond aux conditions les plus réductrices (Bird et Helgeson, 1981). L'existence d'épidote $Ps_{>33}$ rend compte également d'un état d'oxydation élevé.

A pression et température constante, pour un système chimique simplifié où interviennent six constituants ($CaO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - H_2O$), et quatre phases (épidote - magnétite - quartz - fluide), la variance ($V = C - \Phi$) égale 2. Si aCa^{++}/a^2H^+ est fixée par la calcite, $V=1$. La composition de l'épidote, liée à aFe^{+++} , est fixée par l'équilibre avec la magnétite (tabl. VI-IV) ; aFe^{+++}/a^3H^+ varie dans le même sens que fO_2 .

A Niccioleta, les zonations de l'épidote marquent l'augmentation de fO_2 au cours des transformations. Cette évolution est inverse de celle des autres skarns, mais logique pour un substrat réducteur qui se transforme au voisinage de l'anhydrite. La dolomite des schistes réagit dans des conditions encore peu oxydantes ($-23.5 < \log fO_2 < -22.5$), ensuite il y a augmentation de fO_2 jusqu'à la saturation en hématite ($\log fO_2 > -20.41$). Seules les épidotes ferrifères ($Ps_{>27}$ environ) peuvent exister en l'absence de fayalite ou hedenbergite (fig. VI-8, diagramme $Y - \log fO_2$).

En outre, Les épidotes plus alumineuses correspondent plutôt aux basses températures (Bird et Helgeson, 1981 ; fig. 12 et 13).

Pour la figure VI-8, comme pour les figures suivantes, les équilibres épidotes - grenats sont calculés à l'aide des activités données dans les tableaux VI-IX et VI-X, et avec celles du tableau VI-XI pour les équilibres :



Les lois de mélange des **solutions solides** des grenats et des épidotes s.l. sont tirées de Bird et Helgeson (1980). Les calculs ont été automatisés par nos soins (programmes ACTEP.BAS, ACTGT.BAS et EPGT.BAS et EPGT2.BAS).

Dans un milieu devenu oxydant, les **épidotes alumineuses** ($Ps_{<27}$) ne sont pas stables (fig. VI-7), ce qui est conforme aux observations.

La figure étant construite pour $XCO_2 = 0.19$, le point B coïncide avec celui de la figure VI-8. Par contre, les limitations imposées aux équilibres épidotes - grenats (réalisables seulement pour $Ps_{>30}$ environ, à cette XCO_2) ne sont pas réelles, ces équilibres dépendant également de XCO_2 .

* XCO_2 a une influence drastique sur la composition des épidotes (Bird et Helgeson, 1981, fig. 11).

N.B.: L'étude de Bird et Helgeson est réalisée avec les anciens paramètres pour les calculs de Fe^{++} et Fe^{+++} . Les valeurs de $\log (aFe^{+++}/a^3H^+)$ sont exagérées par rapport à celles obtenues avec les données actuelles : à $400^\circ C$ et 1000 bars, par exemple, la saturation en hématite apparaît dès que $\log (aFe^{+++}/a^3H^+) = -5.63$, lorsque $XCO_2 = 0$.

A $400^\circ C$ et 1000 b, les épidotes ferrifères ($Ps_{>30}$) coexistent seulement avec des fluides très pauvres en CO_2 ($XCO_2 < 0.05$). Au contraire, pour Ps_{25} , XCO_2 peut atteindre 0.67 environ, et ne pas dépasser 0.10 pour $Ps_{<15}$ environ.

A $475^\circ C$ les conditions sont assez différentes : les épidotes Ps_{20} à Ps_{33} admettent des variations beaucoup plus importantes de la charge carbonique (fig. VI-8, diagramme $\log (aFe^{+++}/a^3H^+) - XCO_2$). Toutefois pour $Ps_{<17}$, on a $XCO_2 < 0.10$. Les grenats, surtout les plus alumineux, marquent les secteurs à faible XCO_2 . La figure VI-8 donne également les domaines de variations possibles pour $\log (aFe^{+++}/a^3H^+)$, entre -7. et -7.8 environ pour les épidotes

rencontrées. Avec celles de T et fO_2 , les variations de XCO_2 contribuent aussi à la zonation des épidotes.

En construisant les diagrammes Y - $\log fO_2$ (équivalents à la figure VI-8 ; non présentés) pour chacun des points intéressants de la figure VI-9 (A, B, C, F, G, H), on obtient pour chacun d'eux les valeurs précises des paramètres suivants : XCO_2 , $\log (aFe^{+++}/a^3H^+)$, $\log (aCa^{++}/a^2H^+)$, $\log fO_2$. Le point C situe l'équilibre fictif $And_{100} - Ps_{33}$. Ces données sont utiles pour la reconstitution de la composition chimique des solutions.

Les équilibres épidotes - grenats réalisés dans les épidotites correspondent à des XCO_2 de l'ordre de 0.08 à 0.23 (entre F et H, fig VI-9).

VI.4.4.3 Cas de l'aluminium

* La dissolution de Al est prise en compte sous la forme Al^{+++} , faute de données cohérentes pour les formes associées dominantes : $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_5^{2-}$, $Al(OH)_6^{3-}$ et $AlCl^{++}$ (Ivanov et Borisov, 1980 ; Pokrovskiy et Ivanov, 1981 ; Ryzhenko et al., 1981).

$Al(OH)_3$ l'espèce la plus abondante aux P et T considérées reste à des teneurs très basses (de l'ordre de 10^{-4} mole), par rapport aux solutés dominants. Négliger les composés associés de Al ne perturbera pas sensiblement la reconstitution de la composition des fluides, puisque $aAl_t \approx \epsilon$.

La figure VI-10, diagramme $\log (aAl^{+++}/a^3H^+) - \log (aFe^{+++}/a^3H^+)$, présente les domaines de variation de ces deux paramètres en présence d'épidote ferrifère à 475°C et 1000 bars. Construite pour $XCO_2 = 0.19$, la figure comporte les amorces des limites pour diverses valeurs de XCO_2 . La charge en CO_2 ne modifie pas fondamentalement ces résultats.

Au contraire, pour les épidotes Ps_{27-33} , l'influence de P et T est plus importante, surtout pour les basses pressions et les basses températures :

*** METALLOGENIE ***

	425°C	475°C	525°C
	500 b	1000 b	1500 b
$\log (a\text{Al}^{+++}/a^3\text{H}^+)$	-6.4 à -5.5	-4.5 à -3.6	-3.9 à -3.2
$\log (a\text{Fe}^{+++}/a^3\text{H}^+)$	-10 à -9.1	-8 à -7.2	-5.5 à -6.6

Le domaine des épidotes est très restreint à XCO_2 élevées. La présence d'épidote $\text{Ps}_{>33}$ indique des charges carbonique faibles. Si $\text{XCO}_2 = 0.005$, la figure VI-10 montre que le champ des équilibres épidotes - grenats s'étend jusque vers $\text{Ps}_{37} - \text{And}_{92}$ (environ) à l'équilibre avec l'hématite, alors qu'à $\text{XCO}_2 = 0.30$ il dépasse à peine $\text{Ps}_{33} - \text{And}_{81.5}$.

Pour les assemblages à épidote, et les équilibres à épidotes - grenats, les deux paramètres ci-dessus ont un champ plus restreint à haute pression et à haute température, par extension des domaines du grenat et de l'anorthite.

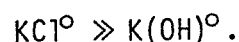
Les analyses présentent peu d'épidotes alumineuses $\text{Ps}_{<27}$. Celles de grenats alumineux sont plus nombreuses (And_{40-60}) ; à l'équilibre, l'épidote correspondante serait Ps_{20-27} . Ces faits se corrélaient avec l'aspect tardif de certains de ces grenats, probablement non à l'équilibre avec l'épidote. Ils peuvent constituer l'équivalent des andradites alumineuses tardives des grenatites et grenato-pyroxénites.

* Les travaux récents de Pascal (1984), éclairent d'un jour nouveau, mais encore très imparfait, les conditions de transport et d'inertie de Al et Si. Ils mettent en évidence l'importance des solutions alcalines pour le transport de Al, grâce à la formation d'un complexe du type $\text{Al}-(\text{Na},\text{K})\dots$, non chloruré, en solution. Complexe dont la stoechiométrie est d'ailleurs mal définie.

La mise en solution de SiO_2 dépend surtout de XCO_2 , et peu de la teneur en chlorures - XNaCl reste faible -. L'espèce dissoute dominante est $\text{Si}(\text{OH})_4$, dont l'abondance est liée à $a\text{H}_2\text{O}$. Les complexes silico-alcalins, $\text{Si}_x-(\text{Na},\text{K})\dots$, présents dans les solutions alcalines, restent toujours négligeables par rapport à $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Au contraire, dans ces solutions les **complexes alumino-alcalin**, **Al-(Na,K)...**, prédominent fortement vis-à-vis des autres espèces alumineuses.

La **chlorinité** de la solution joue un rôle important : Cl réduit le pouvoir complexant de Na et K, parce que dans les solutions chlorurées on a :



Or les complexes ne sont pas chlorurés, mais hydroxylés.

Dans les solutions **chlorurées**, la solubilité de SiO_2 reste élevée, bien que ses complexes alcalins soient minoritaires. Par contre Al est inerte. Réciproquement, dans les solutions alcalines non chlorurées, susceptibles de transporter Al, la solubilité de Si n'est pas notablement augmentée. Suivant Pascal (1984), la concentration en Al peut y atteindre le même ordre de grandeur que celle en Si.

* L'étude des minéralisations et des skarns a montré le rôle joué par les **solutions chlorurées** lors de la métallogénèse, avec Al inerte et Si mobile. L'arrêt des phénomènes métasomatiques a été précédé par des **épisodes hydrothermaux mineurs, caractérisés par la mise en solution de Al** : ils s'expriment par les andradites alumineuses, tardives, des grenatites et grenato-pyroxénites.

Les **inclusions fluides** étudiées (p. C) sont essentiellement des inclusions à fluides salins, qui donnent, par ailleurs, les températures d'homogénéisation les plus élevées. Les minéraux des skarns renferment également des inclusions fluides moins salines. Elles donnent des $t^{\circ}\text{h}$ plus basses, donc a priori des conditions de piégeage plus faibles, mais ce n'est pas toujours certain. Parmi ces inclusions, certaines sont évidemment très tardives et secondaires. D'autres peuvent être tardi-métallogéniques et liées à des diminutions de salinité du fluide marquant la fin de la métasomatose. Ces dernières peuvent éventuellement contenir des solutions alcalines, peu ou pas chlorurées, correspondant aux phases de transport de Al.

Comment les distinguer ?

Ce n'est pas possible par l'interprétation classique qui se réfère à des fluides équivalents au système $H_2O - NaCl$. Seules des analyses systématiques in situ des inclusions, par un appareil tel que le L.P.M.S. (Laser Probe Mass Spectrometer), permettraient de lever cette indétermination (Rapport BRGM, 1981 ; Deloule et Eloy, 1982 ; Dubessy et al., 1983). De telles analyses fixeraient également les teneurs en Na et K, qui ne peuvent pas être évaluées de manière indirecte (Cf. ci-dessous).

* Faut-il voir dans la mise en solution tardive de Al, la **marque d'une chute de la chlorinité** et de l'acidité des fluides hydrothermaux, alors que P et T restent élevés ? Cette diminution de la teneur en Cl pourrait **correspondre à l'arrêt de l'alimentation marine** du système géothermique, et au passage progressif à une alimentation météorique, métallogéniquement stérile.

VI.4.4.4 Valeurs pour Na et K

* Les skarns ne possèdent pas de minéral sodique, ni de minéral potassique. Na et K se comportent en constituants mobiles au cours de la métasomatose. Les équilibres des minéraux sodiques ou potassiques des micaschistes permettent seulement de fixer la limite supérieure des activités de ces deux éléments.

La transformation de l'albite en épidote permet d'évaluer $\log (aNa^+/aH^+)$ pour l'équilibre, à partir de la réaction de dissolution de l'albite (eq. 13, tabl. VI-IV), et à saturation en quartz.

	425°C	475°C	525°C
	500 b	1000 b	1500 b
$\log (aNa^+/aH^+)$	4.29 à 5.19	4.49 à 5.39	4.80 à 5.50

Calculées pour $XCO_2 = 0.05$, ces valeurs restent adéquates pour $0 \leq XCO_2 \leq 0.30$ (à ≈ 10 % près environ).

* La transformation muscovite - épidote, à l'équilibre, conduit à des valeurs maximales très élevées de $\log (aK^+/aH^+)$, de l'ordre de 4 à 6.7. Elles entraînent $mK_t \gg mNa_t$, ce qui est extrêmement rare dans les solutions naturelles (Roedder, 1979 ; Skinner, 1979).

Pour le potassium, l'équilibre entre le fluide et la roche est rétabli en aval, au droit de l'auréole d'adularisation, mais seulement pour la faible proportion du fluide qui diffuse dans les schistes. La réaction de dissolution de l'adulaire (réaction 14, tabl. VI-IV ; la valeur de $\Delta G_{P,T}^\circ$ adoptée est celle du microcline) permet de fixer $\log (aK^+/aH^+)$:

	425° C	475° C	525° C
	500 b	1000 b	1500 b
$\log (aK^+/aH^+)$	3.73 à 4.62	3.86 à 4.76	4.22 à 4.92

En tenant compte des composés dominants ($NaCl^\circ$ et KCl°), le rapport Na_t/K_t serait de l'ordre de 2.

Le fluide qui circule dans la zone d'épidotisation est donc **sous-saturé en K** par rapport à l'adulaire et peut-être aussi vis à vis de la muscovite.

Le **sodium** ne se fixe pas et est lessivé. Un seul de nos échantillons recèle des traces d'albitisation. En présence de Ca un plagioclase pourrait être stable, au moins à la périphérie de l'épidotite, en association avec les épidotes les plus alumineuses. On peut supposer qu'il y avait également **sous-saturation notable en Na**.

* A 1000 bars, la figure VI-10, diagramme Y - T°C, présente les relations de phases du système $CaCl_2$ - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - HCl - H_2O en présence de quartz et d'hématite, et pour $XCO_2 \approx 0$.

Le champ de stabilité des grenats grandites est extrêmement étroit, par rapport à ceux de l'andradite et des épidotes. Ces grenats existent de 100°C à 600°C, quelle que soit la pression, entre 1 et 5 kbars (Bird et Helgeson, 1981). Dans les conditions les plus oxydantes, la composition des épidotes à l'équilibre avec les grenats est toujours très voisine de Ps_{33} . Les équilibres épidotes - grenats pour les termes plus alumineux, correspondent aux conditions moins oxydantes du système. Ceci est conforme à la zonalité des épidotes (alumineuses au centre, ferrifères à la périphérie), et souligne l'évolution à fO_2 croissant de la formation des épidotites.

VI.5 COMPOSITION DES SOLUTIONS

La **modélisation** vise à reconstituer la composition de la solution hydrothermale répondant aux contraintes fixées précédemment. Compte-tenu du grand nombre de facteurs qui interviennent - dont plusieurs peuvent varier indépendamment - ces modèles restent **très schématiques**. Ils permettent quand même d'évaluer la composition du fluide correspondant à quelques situations privilégiées, et de représenter les variations de certains facteurs importants, et leurs conséquences.

Cette évaluation permettra, en outre, une comparaison avec les fluides des systèmes géothermiques actuels et anciens les mieux connus, en particulier ceux du système de Larderello tout proche.

VI.5.1 DONNEES DE BASE

Les fluides hydrothermaux minéralisateurs sont, en général des **solutions aqueuses chlorurées**. Bien connues dans certains systèmes géothermiques anciens et actuels (White, 1968, 1981 ; Ellis, 1979 ; Barnes, 1979 ; Weisberg et al., 1979 ; Henley et Ellis, 1983), on les retrouve dans les **inclusions fluides des minéraux hydrothermaux** (Roedder, 1979 ; Spooner, 1981). L'essentiel de l'interprétation des inclusions fluides est d'ailleurs basée sur la prépondérance de NaCl

et des espèces chlorurées. La plupart des études sur les relations fluides - minéraux sont réalisées à partir de solutions de ce type (Chou et Eugster, 1977 ; Crerar et al., 1978 ; Frantz et Popp, 1979 ; Helgeson et al., 1978, 1981 ; Gunter et Eugster, 1980 ; Frantz et al., 1981 ; Bowers et Helgeson, 1983a, 1983b ; Whitney et al., 1985).

VI.5.1.1 Constantes de dissociation des complexes chlorurés

* Très importante aux P et T considérées, l'association des chlorures en solution est appréciée suivant les équations du tableau VI-V. Pour NaCl^0 et H_2O la source est Helgeson et al. (1981). La constante de dissociation de KCl^0 est calculable avec les données de Frantz et al. (1981) ; celle de HCl^0 également.

Pour $\text{FeCl}_2 = \text{Fe}^{++} + 2 \text{Cl}^-$, en combinant les résultats de Frantz et al. (1981) et Helgeson et al. (1981), on estime $K = (a\text{Fe}^{++} a^2\text{Cl}^-)/a\text{FeCl}_2$. La valeur de $\log K$ (-9.13) est du même ordre de grandeur que celle (-9.5) obtenue par extrapolation des données de Crerar et al. (1978).

* Pour les composés de calcium et de magnésium le problème est plus complexe. Frantz et Marshall (1981, 1982), Frantz et Popp (1981) proposent des équations permettant le calcul des coefficients de dissociation de CaCl_2 , CaCl^+ , MgCl_2 et MgCl^+ , entre 25 et 600°C, et jusqu'à 4 kbars. Ces calculs prennent en compte la densité de l'eau pure au P et T considérées ($d\text{H}_2\text{O}$, valeurs dans Burnham et al., 1969), dans le cas de solutions salines très diluées (< 0.005 moles/kg). L'intervention de $d\text{H}_2\text{O}$ fait intervenir la pression, de manière indirecte.

Ces calculs aboutissent, suivant Luce et al. (1985), à une sous-estimation importante des constantes de dissociation de ces complexes (voir également McKenzie, 1980). Ils proposent les coefficients à 2 kbars et 500°C, 600°C, 700°C, qu'il est aisé d'extrapoler à 475°C. Pour 1kbar et 475°C, on pondérera les valeurs calculées suivant Frantz et Marshall (1982) en fonction des valeurs à 2 kbars et 475°C ci-dessus, en admettant que les écarts relatifs sont les mêmes à 1 et à 2 kbars (tableau VI-V).

Suivant Frantz et Marshall (1982), les ions complexes CaCl^+ et MgCl^+ peuvent être les composés dominants sous certaines conditions. En raison des incertitudes qui pèsent sur le calcul de leurs coefficients de dissociations, on considèrera seulement CaCl_2 et MgCl_2 .

* Le choix de Al^{+++} a déjà été justifié. Cette approximation n'est pas gênante dans la mesure où $m\text{Al}_t$ est toujours très faible dans les solutions chlorurées et acides. H_2S est l'espèce sulfurée dominante des solutions aqueuses à haute température et à haute pression (Barnes, 1979) ; SO_2 peut devenir prédominante dans les environnements fortement oxydants (Cf. fig. VI-4).

* Les autres solutés complexes ($\text{Na}(\text{OH})^\circ$, $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{OH})^+$, HS^- , NaHCO_3 , KHCO_3 , NaCO_3 , HCO_3^- , NH_4^+ , ...) qui existent dans les solutions à des concentrations souvent très basses, n'ont pas été considérés. Négliger les complexes carboniques est acceptable pour des solutions salines, dans lesquelles XCO_2 est faible.

VI.5.1.2 Inclusions fluides - système $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$

* L'étude des inclusions fluides des minéraux des skarns a permis d'évaluer la salinité des solutions entre 8 et 13 % équivalent poids NaCl (p. C). Cette salinité n'a de réelle signification que si NaCl est bien le soluté dominant de la solution, ce qui a été vérifié par une étude détaillée des fusions eutectiques des fluides occlus.

Aux salinités ci-dessus correspondent des molalités de NaCl entre 1.37 et 2.22 ($\text{XNaCl} = 2.61\% \text{ à } 4.40\%$), soit $0.96 < a\text{NaCl}_t < 1.56$ en appliquant les coefficients d'activité de Garrels et Christ (1967) et Helgeson et al. (1981). Dans ces conditions, on peut admettre que la salinité apparente équivaut à l'activité globale des chlorures dissous : $a\text{Cl}_t$.

L'évaluation cryométrique, et à la microsonde MOLE, de XCO_2 a fourni des valeurs extrêmement basses, ce qui paraît normal dans le cas de solutions salines (Ellis et Golding, 1963 ; Takenouchi

et Kennedy, 1965 ; Gehrig, 1980 ; Hendel et Hollister, 1981 ; Holloway, 1981 ; Bowers et Helgeson, 1983a).

* Bowers et Helgeson (1983a) ont rassemblé les données disponibles concernant le système H_2O-CO_2-NaCl . Pour des solutions de la gamme 6 à 12 % poids NaCl, les diagrammes de phases du système montrent que la solubilité de CO_2 est assez variable à 475°C et 1000 bars. Pour 6 % poids NaCl, elle serait totale, le fluide étant à l'état supercritique (Bowers et Helgeson, 1983a ; fig. 10D). Pour 12 % poids NaCl (Bowers et Helgeson, 1983a ; fig. 11D), avec $XCO_2 < 0.16$ ou > 0.38 (environ), existerait une seule phase fluide. Entre ces deux limites il y aurait immiscibilité, avec un liquide riche en $H_2O-NaCl$ et un gaz riche en CO_2 .

*c'est mon
cas
en pratique*

*je me
suis
posé la question*

A 500 bars et 425°C, le domaine d'immiscibilité s'étend considérablement pour les systèmes à faible charge en CO_2 (Bowers et Helgeson, 1983a ; fig. 10C et 11C). Il subsiste un liquide salin pauvre en CO_2 ($XCO_2 < 0.05$ à 0.10, pour 6 et 12 % poids NaCl respectivement). Pour XCO_2 compris entre 0.05 et 0.35 environ (0.10 et 0.50 environ pour 12 % poids NaCl), il y a immiscibilité ; coexistent dans ce cas un liquide salin pauvre en CO_2 , et un gaz riche en CO_2 . Lorsque $XCO_2 > 0.35$ (0.50) subsiste une seule phase fluide supercritique à H_2O-CO_2-NaCl .

D'après les résultats thermo-barométriques obtenus à partir des inclusions fluides, les transformations métasomatiques s'effectuent donc au voisinage immédiat des limites du domaine monophasé supercritique et du domaine diphasé du système H_2O-CO_2-NaCl . L'immiscibilité du système doit jouer un rôle important.

* Les observations effectuées sur les inclusions fluides posent une nouvelle fois le problème de la représentabilité des fluides occlus vis à vis des fluides cristallogéniques (Roedder, 1981).

On peut supposer que les conditions de piégeage sont bien reconstituées par l'évolution isochore des inclusions et, qu'en l'absence de chlorures et de minéraux sodiques, leur salinité reflète bien

celle du fluide originel. Pour CO_2 , dont des quantités colossales ont été éliminées au cours des transformations, il a dû être évacué sous forme gazeuse, alors que le système $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ avait atteint le domaine d'immiscibilité.

Remarque : L'étude des inclusions fluides des minéraux des skarns a été orientée tout particulièrement sur les inclusions biphasées. Les éventuelles inclusions gazeuses ont pu être négligées. Toutefois, il semble peu probable que de telles inclusions gazeuses, riches en CO_2 , aient pu totalement échapper aux investigations, si elles étaient réellement abondantes.

VI.5.1.3 Calcul de la composition des solutions

* Pour le calcul de la composition des solutions, il sera fait abstraction des phénomènes d'immiscibilité affectant les divers constituants du solvant. On l'assimilera à un système homogène $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Les activités et les fugacités de ces deux constituants sont calculées suivant Kerrick et Jacobs (1981), ce qui constitue, semble-t-il, une bonne approximation (Bowers et Helgeson, 1983a).

La composition des solutions est évaluée à l'aide de programmes adaptés à partir de Frantz et al., (1981), pour une charge totale en chlorures fixée. On calcule la solution mathématique vérifiant simultanément les n lois d'action de masses de dissolution des n minéraux et constituants concernés (Tableaux VI-IV et VI-V), en respectant la neutralité électrique du système.

VI.5.2 RESULTATS

* Seules les transformations des micaschistes en épidotites permettent de prendre en compte tous les composants principaux des fluides, en particulier Na et K, mais aussi Al.

Les minéraux considérés sont les suivants :

quartz, calcite,
albite, adulaire, épidote,
hed₅₀ (ou l'amphibole correspondante),
magnétite, pyrite, ± hématite.

Un calcul préliminaire a permis de vérifier :

- (1) que l'influence des **variations de salinité** ($a_{Cl_t} = 0.9$ à 1.8) est faible. Il y a seulement augmentation proportionnelle de toutes les espèces chlorurées dissoutes ; $a_{NaCl^0} > a_{KCl^0} > a_{CaCl^0_2}$. Les calculs seront effectués pour $a_{Cl_t} = 1$.
- (2) Que la **composition du pyroxène** (entre hed₆₅ et hed₀ - diopside -) influe seulement sur les activités des composés magnésiens. Celle de $MgCl^0_2$ est environ divisée par dix entre les deux pôles tout en restant très inférieure à $a_{CaCl^0_2}$. Pour les calculs qui suivent, on se basera sur le pyroxène hed₅₀ ; les activités réelles des solutés de Mg pourront donc être, au plus, dix fois plus élevées que celles qui seront calculées, ce qui ne modifiera pas sensiblement les concentrations des autres composants.

Modèle I :

Le modèle I ($\log a_i$ ou $\log f_i - XCO_2$, fig. VI-12) montre l'évolution de la composition du fluide entre les points C et A de la figure VI-9 ; donc pour l'épidote Ps₃₃ et $a_{Cl_t} = 1$, quand XCO_2 varie. Le point B correspond à l'équilibre Ps₃₃ - And₈₂ - Mag qui sera précisé par le modèle suivant.

Soulignons que le modèle I tient compte des variations connexes de fO_2 , mais pas de leur influence sur la composition du pyroxène. Les résultats sont donc imprécis pour les constituants magnésiens, sans influencer notablement sur les autres constituants tant que mMg_t reste faible. Même pour le diopside, $a_{MgCl^0_2}$ ne dépasserait pas 10^{-3} .

La représentation semi-logarithmique atténue fortement les variations des activités des constituants. Seule $a\text{SiO}_2(\text{aq})$ ne change pas, $a\text{NaCl}^\circ$, $a\text{KCl}^\circ$, $a\text{Na}^+$ et $a\text{K}^+$ varient très peu.

Les charges en Ca et Fe de ce fluide restent très faibles.

NaCl° et KCl° sont de très loin les composés dominants de la solution si le fluide est à l'équilibre avec l'albite et l'adulaire. Le rapport Na/K est alors de l'ordre de 2.22, et Na/Ca varie de 800 à 900.

HCl étant très fortement associé, le pH ($\text{pH} = -\log a\text{H}^+$) n'est plus représentatif de l'acidité de la solution ; celle-ci est mieux rendue par "pHCl" ($\text{pHCl} = -\log a\text{HCl}$), soit 4.7 à 4.8. Soulignons que la constance de $a\text{SiO}_2(\text{aq})$ signifie en fait la diminution de la charge en silice à XCO_2 croissante.

Modèle II :

Pour $\text{XCO}_2 = 0.19$ (point B, fig. VI-8 et VI-9), c'est à dire pour l'équilibre entre l'épidote Ps_{33} et le grenat and_{82} , le modèle II (fig. VI-13) présente l'influence d'une sous-saturation simultanée en NaCl_t et KCl_t sur la composition du fluide assurant l'épidotisation. Les transformations des micaschistes ont prouvé cette sous-saturation sans en préciser le degré. Arbitrairement, la même intensité de sous-saturation a été choisie pour Na et K (de 10 % à 100 % de la saturation vis-à-vis de l'albite et de l'adulaire, en prenant en compte $\text{NaCl}^\circ + \text{Na}^+$ et $\text{KCl}^\circ + \text{K}^+$). Si la saturation est inférieure à 54 %, $a\text{CaCl}_2 > a\text{KCl}^\circ$, et en dessous de 38 %, $a\text{CaCl}_2 > a\text{NaCl}^\circ$. Le domaine de composition le plus satisfaisant en regard des résultats des inclusions fluides, est celui entre 60 et 100 % de la saturation en NaCl_t et KCl_t .

A teneur en chlorure fixe, la diminution de la saturation en alcalins augmente sensiblement les activités des autres

solutés ioniques ou associés. CaCl_2 , FeCl_2 et MgCl_2 deviennent rapidement très abondants, lorsque le taux de sous-saturation passe de 100 % à 80 ou 70 %.

Si le fluide originel est à la fois sous-saturé en Na et K, ce qui correspond à des solutions acides, et à faible charge en Ca (sous-saturé vis à vis de la calcite, cas non représenté sur la figure VI-13), il peut alors être très riche en FeCl_2 et très acide (HCl°). Ce sont des caractères mis en évidence pour la solution infiltrante à Niccioleta.

En pénétrant dans les carbonates ou dans les sulfates, ce fluide décharge une forte partie de son Fe, en dissolvant Ca dont les complexes chlorurés sont plus solubles que ceux du fer.

Lors de son infiltration ultérieure dans les micaschistes, la transformation de l'albite et de la muscovite diminue la sous-saturation en alcalins. Cette diminution impose une forte décharge de Ca et Fe. L'épidote cristallise.

Pour une saturation en alcalins entre 60 et 100 % environ, $\log a_{\text{Al}^{+++}}$ ne dépassant pas -18 à -23, l'activité des espèces alumineuses dissoutes les plus abondantes ne devrait pas excéder 10^{-5} à 10^{-8} . Dans ces solutions, chlorurées et acides, les **complexes alumino-alcalins sont négligeables** (Pascal, 1984).

L'**anhydrite** n'est pas stable dans une telle solution ; il faudrait $f_{\text{H}_2\text{S}} < 1.32$, alors qu'elle dépasse 2.23. L'**andradite** n'est pas stable non plus. Le fluide issu des zones épidotisées devrait transformer l'anhydrite en pyrite, ce qui correspond bien à la grande majorité des observations de terrain.

Modèle III :

Sur la figure VI-9, les points D à H situent les équilibres suivants :

*** METALLOGENIE ***

D	Ps ₂₀	- And ₃₉ ,
E	Ps ₂₃	- And ₄₈ ,
F	Ps ₂₇	- And ₆₂ ± Mag,
G	Ps ₃₀	- And ₇₃ - Mag,
B	Ps ₃₃	- And ₈₂ - Mag,
H	Ps(34.5 ?)	- And(86 ?) - Hem.

Les équilibres G à H sont vraisemblablement réalisés dans certaines épidotites. Les grenats And₄₀₋₆₀ ne sont pas à l'équilibre avec les épidotes. Ils sont probablement tardif, comme les grenats les plus alumineux des grenatites.

Le Modèle III (fig. VI-14) présente l'évolution de la composition du fluide ($a_{Cl_t} = 1$, et à saturation vis-à-vis de l'albite et de l'adulaire) correspondant au secteur DH ; c'est-à-dire pour des variations de composition des épidotes zonées de Ps₂₀ à Ps₃₄₋₅.

XCO₂ (fCO₂ et fH₂O) et fO₂ sont imposées en chaque point. Même en représentation logarithmique, le modèle III montre bien la relation entre la composition de l'épidote et celle de la solution, pour les équilibres épidotes - grenats.

En direction des faibles XCO₂, les résultats de ce modèle pour FeCl₂ tendent vers ceux présentés par Whitney et al. (1985). A partir de solution chlorurées molaires de composition granitique (albite - feldspath-K - muscovite, sans CO₂) ces auteurs précisent les conditions du transport du Fer. A 1kbar, entre 400°C et 500°C, le complexe ferreux devient plus abondant que les complexes de Ca, avec des molalités de l'ordre de 0.01 à 0.17. Le maximum de solubilité (0.20 à 0.25 molaire) se situant entre 550°C et 600°C suivant les conditions de fO₂.

L'étude expérimentale de Whitney et al. (1985, fig. 4) montre le dépôt de Fe si fO₂ augmente. La pression et la température ont individuellement des

effets drastiques sur la solubilité de Fe ; T l'augmente (id., fig. 9), P la diminue (id., fig. 7). Les effets de P et T s'annihilent quasiment pour une évolution du fluide entre 600°C - 2000 bars, 475°C - 1000 bars et 425°C - 500 bars.

Le tableau VI-XII donne les activités et fugacités calculées des différents constituants pour ce modèle. A l'exception des composés magnésiens, pour lesquels ces calculs sont peu fiables, la zonation des épidotes résulte apparemment de variations relativement faibles de l'activité de la plupart des solutés, donc de la composition du fluide.

De Ps₂₇ à Ps_{34.5} la variation d'activité d'un constituant *i* dans la solution est représentée par :

$$\Delta a_i = a_i^{Ps_{27}} / a_i^{Ps_{34.5}}$$

Les valeurs obtenues sont :

	Δa_i
FeCl₂	10.91
CaCl ₂	1.72
NaCl ^o	1.00
KCl ^o	1.00
HCl ^o	1.01
Cl ⁻	0.99
OH ⁻	1.09
H ⁺	1.03
Na ⁺	0.99
K ⁺	1.00
Fe⁺⁺	11.12
Ca ⁺⁺	1.75
Al ⁺⁺⁺	0.86
Fe ⁺⁺⁺	0.26

XCO_2	0.35
aCO_2	0.53
aH_2O	1.11
fH_2S	13.28
fO_2	$3.36 \cdot 10^{-7}$

Seules $aFeCl_2$, aFe^{++} , aFe^{+++} , et dans une moindre mesure les activités des composés de Ca, subissent des variations importantes.

Dans la réalité, les variations de concentrations ont pu être nettement plus élevées. Le modèle n'intègre pas : les variations éventuelles de salinité et celles de la sous-saturation en alcalins, sans compter l'évolution des conditions P-T. Toutefois, ces paramètres et leurs variations, n'entraînent pas nécessairement des variations additives.

VI.6 CONCLUSION

La méthode :

* L'étude détaillée des roches encaissantes méta-sédimentaires, des skarns et des minéralisations de Niccioleta, et celle de leurs inclusions fluides, ont permis d'élaborer un **modèle génétique hydrothermal** cohérent. Ce modèle apparaît comme le mieux adapté aux observations et aux analyses disponibles, ainsi qu'au contexte métallogénique et géothermique régional.

Les caractéristiques du modèle ont été précisées grâce à l'utilisation intensive de données thermodynamiques, récemment disponibles, concernant les **relations entre fluides et minéraux** à haute température et à haute pression. Ces données ont permis une approche quantifiée des processus hydrothermaux et métallogéniques, pour des fluides dans des conditions supercritiques. Les conséquences de l'apparition de phénomènes d'immiscibilité des constituants des fluides ont été appréciées de manière qualitative seulement.

Malgré leurs approximations et leurs lacunes, toutes ces connaissances permettent d'expliquer d'une manière détaillée assez rigoureuse les principaux mécanismes mis en jeux au cours de la métallogenèse à Niccioleta.

Dans le cas des **gîtes métasomatiques**, même si l'on se réfère à un modèle, relativement simple, de **métasomatose de percolation**, le problème reste extrêmement complexe. Les processus métasomatiques mettent en jeux des systèmes chimiques multi-dimensionnels où interviennent un grand nombre de paramètres indépendants. Leur nombre est encore accru dans le cas de skarns développés en milieu sulfaté. On arrive souvent à simplifier suffisamment ces systèmes pour les résoudre, au moins dans quelques situations privilégiées.

* Lorsque la paragenèse est connue avec précision, et si elle comporte un nombre suffisant de minéraux stables, la **composition du fluide à l'équilibre** peut être immédiatement reconstituée, aux P et T souhaitées, et pour une charge saline donnée.

La méthode se heurte à plusieurs difficultés qui ont été signalées dès l'introduction, et au cours de ce chapitre. Rappelons brièvement les principales :

- difficulté de la détermination précise des paragenèses, surtout lorsque interviennent des minéraux zonés,
- absence de données précises sur les lois de mélange de certaines solutions solides, et sur certains coefficients de partage entre solutions solides,
- imprécision, ou même absence, de données concernant certains constituants ou certains minéraux importants,
- présence de paragenèses présentant un nombre réduit de phases, quelquefois même mono-minérales,
- existence de constituants majeurs parfaitement mobiles, qui ne participent pas aux réactions, et dont les paramètres chimiques sont fixés à l'extérieur du système local,
- apparition très probable de phénomènes d'immiscibilité des fluides,...

* En mettant en évidence la sous-saturation de certains constituants et certains déséquilibres, cette étude aborde un point crucial du modèle de Korzinskii. Guy (1984) a bien souligné le paradoxe que constitue le raisonnement à l'aide de formulations d'équilibres pour des phénomènes qui sont clairement des déséquilibres et aboutissent à des transformations irréversibles.

Cet auteur propose une représentation intéressante des conditions de déséquilibre au droit des fronts de métasomatose, représentation qui intègre l'activité de chaque constituant et son évolution au cours du temps, en liaison avec l'avancement du front. Cette approche paraît actuellement difficile à prendre en compte pour améliorer celle présentée dans ce mémoire, en particulier, parce qu'elle fait intervenir la dimension "temps", et la position du front de transformation.

Les mécanismes :

* Pour chacun des substrats : anhydrite, dolomie, micaschistes, les mécanismes de leurs transformations ont été mis en évidence, ainsi que les principaux facteurs qui les contrôlent et fixent les relations existant entre les constituants en solution.

Parallèlement, les variations des principaux paramètres chimiques du fluide, au cours de son déplacement dans le système, ont été évaluées.

A son entrée dans le système métasomatique, le **fluide originel** est réducteur, pauvre en CO_2 et en Ca, riche en Fe et en silice. Il est chloruré, mais sous-saturé en Na et K vis à vis des feldspaths.

* Le mécanisme de la **transformation de l'anhydrite** est double :

- Le fluide ci-dessus transforme le sulfate en grenat. L'accroissement de f_{O_2} et de X_{CO_2} provoque la décharge de la silice et en présence de Fe, la cristallisation de l'**andradite**, qui fixe Ca.

- Si le fluide originel s'infiltré auparavant dans une masse carbonatée, il s'y charge en CO_2 , y perd une partie de sa silice. A sa sortie des carbonates, sous-saturé en silice, il transforme l'anhydrite en **pyrite**, en éliminant Ca.

La transformation anhydrite - pyrite s'effectue en grande partie hors équilibre avec la calcite. Ca et CO_2 ont leurs activités fixées en amont dans les carbonates. L'augmentation de $f\text{O}_2$ dans le sulfate entraîne le déséquilibre. Ses conditions ont été détaillées.

XCO_2 , $f\text{O}_2$ et la charge en SiO_2 sont les principaux facteurs qui contrôlent les transformations de l'anhydrite.

* La transformation de la dolomie est importante par son intervention indirecte dans les réactions de l'anhydrite. Elle accroît XCO_2 et provoque la sous-saturation du fluide en silice. Celle-ci peut atteindre 1/2 à 1/3 de la saturation en quartz. Des volumes très importants de dolomie ont été transformés. Il y a eu libération de quantités énormes de CO_2 . Des volumes considérables du fluide ont subi cet enrichissement en CO_2 , permettant la transformation en pyrite de grandes quantités d'anhydrite.

* La transformation des micaschistes souligne certains mécanismes importants pour la compréhension de la métallogenèse et des phénomènes géothermaux.

- L'inertie de Al s'explique par l'instabilité de ses complexes alcalins en milieu chloruré. Par conséquent sa mobilité relative au cours des derniers soubresauts de l'hydrothermalisme suppose une modification fondamentale de la nature du fluide ; vraisemblablement, il a cessé d'être chloruré. Ce changement marque l'arrêt de la métallogenèse.

- **L'absence d'alcalins** dans les minéraux des skarns, et plus particulièrement des épidotites, alors qu'ils sont abondants dans les micaschistes et dans les fluides occlus, entraîne diverses conclusions. Pour une charge constante en Cl, la sous-saturation en Na et K, même si elle est faible ($\leq 10\%$) rend les fluides propices au transport de quantités importantes de Ca, Fe et Mg. Le fluide originel, riche en Fe mais pauvre en Ca, est apte à dissoudre les minéraux calciques et à déposer des minéraux ferrifères, le calcium étant plus soluble que le fer dans les solutions chlorurées. Ce phénomène est encore accentué par le passage de Fe^{++} à Fe^{+++} en milieu oxydant.

La composition des solutions : contrôle lithologique :

* La modélisation par le calcul de la composition des fluides hydrothermaux reste assez grossière. Elle se limite à quelques constituants majeurs, et à quelques situations schématiques. Plus intéressante est la modélisation qui montre comment les variations des paramètres chimiques de certains constituants ont une action drastique sur l'activité d'autres substances dissoutes. Indirectement, les premiers contrôlent des réactions dans lesquelles ils n'interviennent pas réellement.

* En particulier, les changements de composition du solvant, c'est-à-dire les variations des activités des **constituants "fluides"** (H_2O , CO_2 , O_2 , S_2 , H_2S , HCl ,...), ont une influence prépondérante sur la solubilité de certaines substances dissoute, la silice entre autre.

Ceci explique pourquoi les **roches formées à base de ces constituants** (carbonates, sulfates, hydrocarbures,...) ont un rôle déterminant dans le contrôle des processus métallogéniques. Ces roches sont connues depuis longtemps comme des **métallotectes de première importance** de la métallogénie hydrothermale et métasomatique.

* Pour des solutions chlorurées évoluant à Cl constant - à moins d'un mélange avec d'autres fluides -, les sous-saturations en alcalins jouent également un rôle métallogénique très important. Elles permettent aux fluides de transporter à des concentrations élevées des éléments métalliques beaucoup moins solubles que Na et K. Circulant dans un milieu riche en Fe, et pauvre en Ca (les micaschistes dans le cas qui nous préoccupe), ces solutions peuvent devenir très ferri-fères. Là encore, les **roches calciques** (qui se trouvent être en même temps celles qui influent sur le solvant) interviennent en priorité (des roches très sodiques ou très potassiques, si elles existaient, auraient une action encore plus vigoureuse).

La sous-saturation en alcalins est bien démontrée par la composition des skarns. Son origine est plus obscure. Ce problème sortant nettement du cadre de cette étude, nous reconnaissons ne pas l'avoir approfondi. La nature chlorurée des fluides indique sûrement une origine marine, on peut penser que les conditions de leur drainage à grande profondeur dans les fractures des micaschistes, en même temps que les variations des conditions P-T, ne leur permettait pas d'équilibrer leur contenu en alcalins avec les micaschistes.

* En définitive, l'originalité du gisement de Niccioleta réside bien dans la présence de substrats de type sulfaté, plutôt que dans la nature particulière de ses fluides minéralisateurs.

Chapitre VII

SYSTEME GEOTHERMIQUE

Chapitre VII

COMPARAISON AVEC LES FLUIDES ET LE SYSTEME GEOTHERMIQUE DE LARDERELLO

La proximité et l'importance du champ géothermique de Larderello - la centrale et les soffioni de Monterotondo Marittimo ne sont qu'à 9 km environ de Niccioleta -, incite à une comparaison entre les fluides actuels et les fluides minéralisateurs, et entre les systèmes géothermiques régionaux actuels et passés.

Ce rapprochement n'est que partiellement justifié ; la comparaison que l'on peut effectuer sera donc rapide.

VII.1 LES FLUIDES ACTUELS

* La vapeur exploitée à Larderello (Penta, 1959 ; Burgassi, 1964 ; Tonani, 1970) est essentiellement de l'eau accompagnée de CO_2 , H_2S , CH_4 , H_2 et N_2 . Les teneurs en Na et K sont très faibles (0.5 ppm) ; celle en bore est toujours élevée (40 ppm). La composition de la phase liquide, peu abondante, est plus intéressante (Cataldi et al., 1967), mais l'analyse est malheureusement incomplète :

	m_i
Na^+	$2.5 \cdot 10^{-3}$ mole/Kg H_2O
K^+	$8.1 \cdot 10^{-4}$
Mg^{++}	$2.1 \cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$1.1 \cdot 10^{-3}$
HCO_3^-	$1.5 \cdot 10^{-3}$
SO_4^{--}	$1.4 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	$1.2 \cdot 10^{-3}$

*** SYSTEME GEOTHERMIQUE ***

Peu minéralisée, peu chlorurée, cette eau est sans équivoque **d'origine météorique**. Drainée dans des **aquifères profonds**, associés à deux niveaux carbonatés ("Calcare Cavernoso" et calcaires saccharoïdes), cette eau est mise en charge par la couverture imperméable ("Argille Scagliose") et est entraînée dans les circuits convectifs. Leurs exurgences, aujourd'hui artificielles, fournissent environ 140 tonnes de vapeur par heure.

* Ces aquifères sont mis en température par un **dôme thermique** très important, associé à une forte anomalie de Bouguer, situé à l'**a-plomb du champ de Larderello - Travalle**. Ce dôme suggèrait une intense activité magmatique à faible profondeur (Dessau, 1935 ; Marinelli, 1963 ; Mouton, 1965). De récents sondages profonds (Bertini et al., 1980) orientent plutôt les recherches vers un métamorphisme régional actuel à faible profondeur ; à 4000 m, la température est environ de 400°C (Cavarretta et al., 1982 ; Del Moro et al., 1982).

VII.2 LES FLUIDES ET LES SYSTEMES GEOTHERMIQUES ANCIENS

* Les solutions actuelles sont donc très différentes de celles à l'origine de la métallogenèse de Niccioleta. Cette différence s'exprime aussi par la composition des minéraux formés (voir par exemple Cavarretta et al., 1982 ; Bird et al., 1984). Ceci s'explique aisément si l'on admet que le système géothermique actuel, "continental", est alimenté par de l'eau douce d'origine météorique, alors que dans un **passé relativement récent son alimentation a dû être marine**.

Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable que la géologie de la région montre l'étroite imbrication entre la sédimentation, le métamorphisme, la tectonique et le magmatisme au cours du fonctionnement du géosynclinal Nord-Apenninique. Depuis le Miocène, les phénomènes hydrothermaux ont intéressé un domaine très vaste, depuis l'île d'Elbe à l'Ouest jusqu'aux Monts Metallifères à l'Est, partiellement immergés à cette époque.

Rappelons que les **phénomènes thermiques**, jalonnés par les plutons intrusifs (Borsi et al., 1965, 1967 ; Borsi et Ferrara, 1971)

plus ou moins synchrones, ont eu dans le passé une extension bien plus large que celle qu'ils possèdent actuellement.

L'activité géothermique a débuté dans la **région de Larderello** il y a seulement 3 à 3.5 MA (Del Moro et al., 1982). Sur l'**Ile d'Elbe**, au contraire, les skarns sont déformés par la tectonique alpine (Deschamps et al., 1983, p. 155). Les phénomènes hydrothermaux ont donc **évolué d'Ouest en Est, depuis 7 MA environ**, en liaison avec le fonctionnement du géosynclinal.

*** La fin de l'activité métallogénique à Niccioleta** correspond à une modification de la nature des fluides qui cessent d'être chlorurés et déplacent un peu d'aluminium. Cet arrêt se corrèle étroitement (1) avec l'atténuation de l'activité géothermique au Sud de Larderello et, (2) avec l'émersion de cette région au début du Pliocène. Cette émersion a mis fin à l'alimentation marine des circuits géothermiques.

Postérieurement à la tectonique paroxysmale de l'orogénèse Apenninique, et à ses soubresauts tardifs en horst et graben, la mise en place de la minéralisation de Niccioleta s'est probablement effectuée au **Miocène supérieur**, juste avant l'émersion Pliocène. C'est le cas pour la plupart des minéralisations des Monts Métallifères.

Cette période correspond à un **épisode évaporitique majeur** dans tout le Bassin Méditerranéen (Messinien ; Rouchy, 1980). Il est particulièrement bien marqué en Toscane. Des évaporites messiniennes sont connues à quelques kilomètres à l'Est et à l'Ouest de Niccioleta.

Il y a tout lieu de croire qu'à cette époque se sont **les saumures évaporitiques du bassin Messinien** qui ont alimenté les systèmes géothermiques. Ceci explique l'intensité de leur activité métallogénique dans toute la région. Cette explication reste évidemment hypothétique.

Chapitre VIII

CONCLUSIONS GENERALES

Chapitre VIII

CONCLUSIONS GENERALES

En guise de conclusion à cette étude, il paraît intéressant d'en situer les **principaux résultats**. Il faut garder en mémoire que si certains d'entre eux restent hypothétiques, beaucoup apparaissent bien établis. Ayons conscience de leurs lacunes et de leurs imprécisions, aussi bien que de leurs points forts. Cette conclusion sera également l'occasion d'indiquer les conséquences majeures des résultats obtenus pour la recherche de nouvelles minéralisations.

* La pyrite est un minéral extrêmement commun ; ses gisements ne sont pas rares. Le gisement de Niccioleta, et sa genèse, présentent un assez grand nombre de caractères particuliers qui le distinguent des autres gîtes, même de ceux de la région. Le gisement est peut-être même unique par certains de ses aspects. Dans ces conditions, il convient de faire la part des résultats dont l'intérêt risque de ne pas dépasser le **cadre du gisement** lui-même, ou celui de la Toscane, de ceux qui ont un **intérêt plus général**. Parmi les premiers nous classons, par exemple, certaines des connaissances acquises sur la **métallogénie liée à l'anhydrite**, dans la mesure où la métagénèse des sulfates a peu de chances de se reproduire très fréquemment. A l'inverse, les résultats concernant les **mécanismes hydrothermaux et métagénétiques et l'action minéralisante du système géothermique** ont une portée plus générale, bien qu'ils aient été obtenus en tirant partie des particularités du gisement de Niccioleta. Ces résultats représentent un apport intéressant à la connaissance de la métallogénie hydrothermale qui justifie les approfondissements effectués.

*** CONCLUSIONS GENERALES ***

L'intérêt de la méthode utilisée pour l'étude des phénomènes métallogéniques dépend directement de la qualité des données expérimentales et théoriques disponibles. Cet intérêt devrait s'accroître encore avec l'amélioration progressive de ces données dans les années à venir. Des connaissances plus précises devraient permettre, par exemple, de surmonter les difficultés rencontrées au cours de notre étude pour expliquer les transformations des roches magnésiennes ; les données théoriques disponibles ne s'accordant pas avec la réalité observée.

* Rappelons que les principaux résultats concernant la genèse du gîte se situent à **l'opposé de l'hypothèse de départ** de cette étude. En se basant sur les minéralisations connues dans le Trias et dans le Permo-Carbonifère de l'île d'Elbe, l'hypothèse était que les minéralisations de Niccioleta pouvaient en constituer l'équivalent latéral. Qu'il pouvait s'agir d'anciennes préconcentrations syn-sédimentaires en environnement évaporitique, plus ou moins remaniées par des phénomènes hydrothermaux tardifs. La mise en évidence de **l'âge probablement paléozoïque moyen** de la série de Niccioleta a éliminé rapidement le fondement de cette hypothèse. La recherche d'indices sûrs de ces préconcentrations s'est révélée négative. Elle a souligné au contraire, de plus en plus vigoureusement, l'importance des phénomènes hydrothermaux et métasomatiques pour la genèse des minéralisations exploitables de Niccioleta. L'orientation du travail en a été radicalement modifiée.

Les caractéristiques particulières de Niccioleta

Exceptée la métasomatose de l'anhydrite, aucune de ces caractéristiques n'est vraiment exceptionnelle. Leur particularité résulte plutôt de leur regroupement en un même lieu.

*, **Les évaporites sulfatées** sont des roches relativement peu communes, même si l'on admet que leur solubilité dans des conditions

superficielles tend à augmenter leur rareté apparente. Leur association stratigraphique avec des sédiments détritiques gréso-pélitiques est, elle-aussi, plutôt exceptionnelle. Cette association impose un milieu de dépôt, sans équivalent actuel, conciliant des conditions sédimentaires a priori assez contradictoires.

Que ces évaporites aient été affectées par le métamorphisme régional leur ajoute un cachet supplémentaire. Le métamorphisme n'ayant pas dépassé l'épizone (400 à 450°C et 2 à 3 kbar) n'entraîne pas en fait de modifications exceptionnelles ; il souligne seulement l'absence de halite et celle de saumures très salines, d'origine sédimentaire, ayant baigné les sédiments détritiques.

* **Les skarns** sont également des roches assez peu fréquentes, toujours très localisées. Leur genèse est, en général, rattachée à un modèle metasomatique péri-plutonique, qui se trouve partiellement en défaut dans le cas présent. L'origine sulfatée de certains skarns, et d'une partie importante des minéralisations, apparaît, par contre, spécifique à Niccioleta.

* **Les grands systèmes géothermiques actifs** sont peu nombreux ; quelques dizaines dans le Monde. Niccioleta se localise en bordure de l'un des plus actifs et des mieux connus : celui de Larde-rello. Son activité métallogénique ancienne a été rattachée, au cours de cette étude, à une période géologique où son **alimentation a été marine**. Que celle-ci ait pu être réalisée à partir des saumures évaporitiques du Messinien reste, bien sûr, plus hypothétique. Si cela devait se confirmer, il s'agirait certainement d'une particularité parmi les plus marquantes de la genèse du gîte. Peu de régions présentent trois épisodes évaporitiques superposés aussi clairement exprimés.

* Bien qu'il s'agisse d'un domaine que nous n'avons pas directement travaillé, rappelons que la géologie de la Toscane est profondément marquée par la **tectonique**. La complexité est telle que la structure régionale est encore mal comprise. Une conséquence

*** CONCLUSIONS GENERALES ***

importante est que la région possède une très forte densité de structures à potentialité hydraulique élevée, ceci jusqu'à une grande profondeur. La région peut être assimilée à un **gigantesque système phréatique captif profond de type fissural**. C'est évidemment favorable à des circulations fluides importantes lorsque les éléments moteurs d'un système géothermique sont réunis.

* Depuis longtemps, les métallogénistes ont pensé que la genèse d'un gisement doit résulter bien souvent de la succession fortuite d'événements géologiques tous favorables, plus ou moins.

Dans le cas de Niccioleta, nous croyons avoir montré que la réunion de tous les événements de la succession présente des aspects assez exceptionnels. Il est peu probable que cela puisse se reproduire fréquemment, sauf éventuellement dans cette région. Si dans un but de systématique l'on définissait un **"Type Niccioleta"**, la liste ne serait pas très longue. S'y intégreraient, peut-être, Campiano, et éventuellement Ginevro et Calamita, Ile d'Elbe, bien que ce ne soit pas de la pyrite, éventuellement Gavorrano.

Dans le Monde, les gisements de fer liés à des skarns sont surtout constitués de magnétite ; les sulfures y sont fréquents, en général tardifs, mais rarement abondants (quelques % seulement). Ces gisements semblent toujours très étroitement liés à des intrusions magmatiques, ce qui n'est pas le cas à Niccioleta. La liaison est, par contre, très étroite à Gavorrano, mais les skarns y sont peu abondants. Le cas des gisements de l'île d'Elbe est déjà particulier en raison de l'abondance de l'hématite, qui souvent prédomine par rapport à la magnétite, et de l'abondance de l'ilvaite (Zharikov, 1968 ; Phan, 1969).

Heureusement, si Niccioleta est un cas particulier, tous les caractères qui y sont réunis ne sont pas nécessaires pour la formation d'un gîte. Les autres gisements des Monts Métallifères en apportent la preuve. Débarrassé de ses singularités, le **modèle métallogénique géothermique** élaboré à Niccioleta est globalement adaptable à la

plupart des minéralisations ferrifères de la région. Leur consanguinité semble assez bien établie. D'une manière plus générale, pour de nombreux gisements hydrothermaux, un modèle de ce type constitue une variante plausible des modèles hydrothermaux magmatiques habituels.

La série schisto-évaporitique

* Les résultats obtenus sur la **nature, l'âge et l'origine** de la série des micaschistes et des évaporites, concernent en premier lieu la compréhension de la géologie du Sud de la Toscane. Leurs applications directes se trouvent dans le district métallifère, et le champ géothermique. Les méthodes mises en oeuvre présentent quant à elles un intérêt beaucoup plus large.

La mise en évidence de la discontinuité structurale, entre la série triasique et le substratum cristallin, modifie sensiblement le schéma structural de la géologie des Monts Métallifères.

* Même si elle n'a pas la valeur d'une datation paléontologique, la **corrélation** effectuée, sur des **critères chimiques**, avec les formations de l'**Ordovicien - Silurien et du Silurien - Dévonien** est importante. La confiance qui peut lui être accordée paraît bonne, la corrélation s'établissant précisément avec une série datée que ses caractères géochimiques (tendance grauwackeuse, metabasites), individualisent clairement des autres séries en présence.

* L'utilisation de la **géochimie** pour effectuer des **corrélations**, entre des séries de micaschistes, est rendue possible par les travaux effectués par de nombreux chercheurs (La Roche, 1978 ; Moine, 1971 ; ...), sur les roches détritiques grésopélitiques. Ces travaux permettent de reconstituer la nature des sédiments d'origine, à partir des compositions chimiques globales. Cette reconstitution reste valable tant que le métamorphisme peut être considéré comme isochimique.

*** CONCLUSIONS GENERALES ***

La Toscane a seulement servi de **banc d'essai** à l'utilisation de la géochimie à des fins stratigraphiques. La méthode paraît particulièrement intéressante dans le cas de formations où les approches classiques sont limitées. Son application, en prenant toutes les précautions nécessaires, paraît prometteuse dans le cas, souvent problématique, des grandes séries monotones de micaschistes épizonaux.

* La mise en évidence des **caractères chimiques et minéralogiques d'origine évaporitique** (Mg, B, abondance des illites, présence des argiles-Mg), est une contribution à la connaissance des formations évaporitiques dans un environnement détritique, et à celle de leur devenir lors du métamorphisme.

Cette étude n'est qu'un premier pas pour la reconnaissance des séries de ce type dans les ensembles métamorphiques. Elle montre que dans une puissante série évaporitique en milieu détritique, les marques évaporitiques peuvent être extrêmement ténues. Elles seraient quasiment indécelables si les évaporites avaient disparu. Nos résultats indiquent sous quelle forme et par quelles méthodes rechercher les marques d'évaporitisme éventuel dans des séries détritiques a priori communes.

Il faudra bien d'autres études de ce genre pour aboutir à une caractérisation détaillée, comme celà a été possible pour les séries de plateformes carbonatées (Jarousse, 1978 ; Moine et al., 1981).

* **Le modèle de dépôt** de cette série (élaboré par Busson, 1980) représente une hypothèse séduisante qui intègre les principaux caractères reconnus de la série. Il paraît peu probable que la réalité s'écarte beaucoup du schéma théorique proposé :

- remplissage d'un bassin par coalescence de ses plateformes détritiques,
- individualisation progressive d'une cuvette marine centrale,

- dépôt des évaporites dans la cuvette, lors d'une période climatique aride,
- fossilisation des évaporites lors de la reprise des dépôts détritiques.

Un des mérites du modèle, et pas des moindres, sera-t-il de convaincre qu'il a existé d'autres dispositifs évaporitiques que les sebkhas ?

Les skarns et les minéralisations Fluides et mécanismes hydrothermaux

* Le rejet de l'hypothèse syngénétique, la mise en évidence de l'importance de la **métasomatose d'infiltration** a ramené l'attention sur le rôle des phénomènes hydrothermaux, mais sous une forme différente du classique modèle hydrothermal magmatique proposé jusqu'ici. Le rattachement de la métallogenèse à une période d'alimentation marine du système géothermique régional a des conséquences importantes pour la prospection des minéralisations.

- **Les skarns** et toutes les traces de manifestations hydrothermales salines deviennent des indices favorables.
- **La situation structurale des gisements**, aux exutoires du système hydrothermal, oriente, en Toscane, les recherches sur les structures en horts et grabens. La plupart sont encore mal localisées. Là où elles sont connues, elles sont presque toujours minéralisées.
- L'extension du secteur minéralisé se restreint à la région où se sont manifestés les **dômes thermiques**, et qui se trouvait simultanément dans le **domaine marin ou lagunaire Miocène**. L'intérêt des grabens est une nouvelle fois rappelé. Une meilleure connaissance de la paléogéographie de la région à cette époque

*** CONCLUSIONS GENERALES ***

complèterait idéalement des données structurales qui restent à étoffer.

Comportement des éléments :

* **Les substrats originels** des skarns sont peu nombreux à Niccioleta (anhydrite, dolomie, micaschistes). Leurs compositions, relativement simples, sont très homogènes, et en même temps bien différenciées. Ces caractéristiques sont partagées par les skarns et les minéralisations. Il a donc été assez aisé de bien caractériser les transformations, sans simplification excessive et sans grand risque d'erreur. On a pu définir précisément leurs conditions physico-chimiques, pour des températures et des pressions proches de **425°C et 500 bars à 475°C et 1000 bars**, et comprendre leurs principaux mécanismes, en jouant sur les effets produits sur les différents substrats.

* La **lignée sulfatée** est double : soit l'anhydrite se transforme en andradite, avec apport de Fe et Si, départ de S (et Sr) et Ca inerte ; soit l'anhydrite se transforme en pyrite avec apport de Fe et S, lessivage de Ca, Sr et O₂, et fixation de S.

* La **lignée carbonatée** montre aussi le dépôt de Fe, Si et S, le lessivage partiel de Ca et CO₂ ; Mg restant en partie inerte.

* La **lignée silico-alumineuse** prouve le lessivage de Na, K et CO₂, et partiellement de Si. Mg, partiellement, mais surtout Al et Ti sont inertes. Il y a apport de Fe, Ca et Sr.

Cependant, la détermination des mécanismes hydrothermaux a butté sur diverses difficultés ; par exemple celles liées aux relations entre les pyroxènes et les amphiboles ferro-magnésiens lors de la transformation des carbonates. Avec

des données plus précises, il devrait être possible de lever ces indéterminations.

Les fluides :

* Les transformations étudiées nécessitent seulement l'intervention de constituants chimiques communs et abondants. La reconstitution de la composition des fluides a conduit à envisager l'action de solutions salines chlorurées (de l'ordre de 1.3 à 2.2 moles de chlorures /kg de H_2O), riches en Fe et en silice. Ces solutions étaient simultanément pauvres en Ca et CO_2 , et notablement sous-saturées en Na et K par rapport à l'albite et à l'adulaire. L'origine de ces constituants ne pose pas de réel problème ; toutefois, les conditions, et les conséquences, du passage de la solution marine au fluide hydrothermal n'ont pas été envisagées dans le cadre de notre étude.

Cette relative simplicité a permis la modélisation de quelques phénomènes importants décelés au cours de l'étude pétrologique et géochimique : variations de fO_2 , XC_{O_2} , fH_2S , aNa_t , aK_t , aCa_t , etc. On en a montré les conséquences sur la solubilité des autres constituants et sur la stabilité des roches encaissantes. Réciproquement, ces résultats expliquent le **contrôle** exercé par les roches sur la composition des fluides, et ses conséquences métallogéniques.

* **Les roches riches en volatils** (surtout CO_2) agissent sur la composition du solvant et contrôlent en priorité la solubilité des espèces dissoutes sous forme hydratée : SiO_2 principalement.

* **Les roches riches en éléments aux chlorures très solubles** (Na, K, Ca) contrôlent l'équilibre des espèces chlorurées en solution, donc le dépôt des composants moins solubles sous forme chlorurée (Fe ici).

* **Les roches carbonatées** associent les deux actions, ce qui explique leur rôle métallogénique. Ce

*** CONCLUSIONS GENERALES ***

sont des roches communes ; la plupart des skarns leur sont associés, excepté à Niccioleta.

* La présence d'anhydrite entraîne une forte augmentation de fO_2 du fluide ; réducteur à l'origine. L'accroissement de fO_2 a une influence drastique sur l'équilibre $Fe^{++} - Fe^{+++}$, donc sur la solubilité de Fe, qui est surtout transporté sous la forme $FeCl_2$.

Les mécanismes :

* Les principaux mécanismes viennent d'être rappelés à propos des fluides. On a pu suivre l'évolution de la composition des solutions à travers les divers systèmes de zones.

* La connaissance des phénomènes métasomatiques affectant l'anhydrite est importante sur le plan fondamental. Ses applications le sont également dans le cas de Niccioleta, et de la Toscane. Elle est sûrement plus anecdotique dans un cadre plus général ; la rencontre d'évaporites et de solutions hydrothermales a assez peu de chances de se produire fréquemment.

* La métasomatose de l'anhydrite montre l'importance de l'ordre des transformations, et celle de l'évolution de la composition du fluide, pour la formation des minéralisations. C'est un aspect des phénomènes hydrothermaux qui prend moins d'importance dans les skarns "classiques" (sur substrats carbonatés et silicatés), ou est-il seulement plus difficile à évaluer en l'absence d'une "troisième voie" sulfatée ?

La solution infiltrante originelle, "primaire" (réductrice, acide, riche en Fe, saturée en quartz et pauvre en CO_2), transforme l'anhydrite en andradite, si elle pénètre directement dans le sulfate. XCO_2 et fO_2 sont les principaux paramètres qui contrôlent cette

transformation ; ils s'accroissent simultanément. L'équilibre anhydrite - andradite impose des activités faibles aux espèces sulfurées dissoutes ; les sulfures ne sont pas stables.

Si la solution "primaire" pénètre dans la dolomie, elle la transforme en skarn à pyroxène. Le fluide résultant, "secondaire", riche en CO_2 , peu oxydant, sous-saturé en silice, est encore riche en Fe. Ce fluide transforme l'anhydrite en pyrite, en liaison avec l'accroissement de $f\text{O}_2$ au droit du sulfate.

* L'origine de grandes masses de grenatite dans d'autres gisement de skarns pourrait être reconsidérée dans cette optique lorsque le contexte lithologique régional présente des indices de milieu évaporitique. C'est le cas, par exemple, de certains skarns à grenat du gisement de Calamita (Ile d'Elbe) ; toutefois, l'abondance caractéristique de l'ilvaite semble indiquer un milieu assez peu oxydant.

Le rôle métallogénique des systèmes géothermiques

* Dans les Monts Métallifères de Toscane, nous croyons avoir décelé un excellent exemple des activités métallogéniques récentes d'un système géothermique encore en activité. Les caractères généraux du modèle ont été présentés ; beaucoup sont hypothétiques et devront être confirmés par des études approfondies. Citons quelques thèmes qui semblent mériter une attention prioritaire.

- L'évolution du système géothermique, parallèlement à celle de la tectonique et du magmatisme, dans le cadre de l'évolution géosynclinale tertiaire.

- La relation de l'activité métallogénique avec l'alimentation marine. L'éventualité de l'alimentation par des solutions évaporitiques au Messinien. Des investigations sur la composition isotopique (O, C, D) des

*** CONCLUSIONS GENERALES ***

fluides occlus dans les différents gisements de la Toscane permettraient sûrement de préciser l'origine de ces solutions (Par exemple, des analyses au Laser Probe Mass Spectrometer devraient apporter des résultats en analysant individuellement chaque type d'inclusion).

- Les mécanismes de passage de l'eau de mer aux solutions hydrothermales ; enrichissement en fer, sous-saturation en alcalins, en liaison avec les variations de P et T, dans les circuits convectifs (Whitney et al., 1985).
- La signification de la mise en solution de Al ; son lien éventuel avec l'émersion Pliocène (un gisement d'alunite $[(K,Na)Al_3(SO_4)_2(OH)_6]$ a existé près de Serrabottini ; y a-t-il une relation ?). Compte-tenu des l'état des connaissances actuelles, récemment mises à jour (Pascal, 1984), sur la solubilisation de Al, ce thème apparaît prématuré.
- La liaison éventuelle des phénomènes hydrothermaux avec les tufs de la région (Ont-ils des inclusions salines ?).
- Les raisons de la succession des différentes minéralisations en Fe (hématite - magnétite - pyrite) et de celles à "solfuri misti" ; leurs répartitions à l'échelle régionale et leurs liens respectifs.

* Une conséquence fondamentale de la liaison établie entre le fonctionnement du système géothermique et la mise en place des minéralisations est, rappelons-le, la limitation du domaine de prospection au bassin marin Miocène et à sa périphérie immédiate. Ceci souligne combien il serait profitable de connaître les détails de la paléogéographie marine de la région au Miocène supérieur. Cette connaissance passe, elle aussi, par une bonne reconstitution structurale de la position des grabens.

* La portée du modèle métallogénique proposé dépasse bien entendu le cadre de la Toscane. L'action métallogénique des **systèmes géothermiques anciens** est supputée dans diverses provinces minéralisées, sous diverses formes : dans certains cas il s'agit d'activation de fluides, d'origine sédimentaire, contenus dans des sédiments. Les Monts Métallifères de Toscane nous ont permis de présenter le cas **d'une alimentation directe** en fluide d'origine marine (évaporitique ?). Les différents aspects de ce modèle sont bien adaptés aux conditions géologiques régionales.

Ce modèle mériterait d'être approfondi. Il est à craindre cependant que le développement des travaux éventuels ne soit profondément entravé par les difficultés liées à la structure régionale et aux conditions d'observations.

Notre étude a précisé quelques points importants de la géologie de la Toscane et de la métallogénie hydrothermale. Peut-être même a-t-elle apportée quelques solutions ? Elle semble également avoir soulevé d'assez nombreux problèmes nouveaux. Peut-être est-ce là un de ses principaux résultats ?

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

ALEKHIN O.S., L'VOV S.N., ZAREMBO V.I., (1980). Bulk properties of aqueous solutions of calcium chloride in the pressure range of 0.1 - 100 MPa at 298.15°K. *Geochim. Int.*, 17, 5, p. 154-157.

ARISI-ROTA F., VIGHI L., (1971). Le mineralizzazioni a pirite e a solfuri misti del la Toscana meridionale. *Rend. Soc. It. Mineral. Petrol.*, 27, p.169-210, p.357-422

ARISI-ROTA F., VIGHI L., (1974). Segnalazione del ritrovamento di un plutone di tipo granitico con due sondaggi perforati a Castel di Pietra, in provincia di Grosseto. *Boll. Soc. Geol. It.*, 57^e Congresso della Soc. Geol. It.

ARNOLD M., (1973). Etude préliminaire des sulfures des gisements de Niccioleta et de Gavorrano (Toscane). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 276, 4, p. 445-447

ARNOLD M., (1981). Cristallogenèse et géochimie isotopique de la pyrite. Apports à la métallogenèse des amas sulfurés associés à un volcanisme sous-marin. *Mem. Sci. de la Terre*, Nancy, 40, 403 p.

ARNOLD R.G., (1962). Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325 to 743°C. *Econ. Geol.*, 57, p. 72-90.

ARNOLD R.G., (1969). Pyrrhotite phase relation below $304 \pm 6^\circ\text{C}$ at <1 atm total pressure. *Econ. Geol.*, 64, 4, p. 405-419.

AZZARO E., COCOZZA T., DI SABATINO B., GASPERI G., GELMINI R., LAZAROTTO A., (1975). Geology and petrology of the Verrucano and Paleo zoic formations of southern Tuscany and northern Latium (Italy). *Contr. Perm. Cent. West South Europe, Proc. NATO*, p. 181-195

BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU A., SQUARCI P., TONGIORGI M., (1978). The Tuscan Paleozoic: a critical review. "Report on the Tuscan Paleozoic basement". Sottoprogetto Energia Geotermica, Progetto Finalizzato Energetica. Internal Report, Pisa.

BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU A., SQUARCI P., TONGIORGI M., (1979). A tentative of stratigraphic reconstruction of the Tuscan Paleozoic basement. *Mem. Soc. Geol. It.*, 20, p. 99-116

BAGNOLI G., GIANELLI G., PUXEDDU M., RAU A., SQUARCI P., TONGIORGI M., (1980). Segnalazione di una potente successione clastica di eta probabilmente carbonifera nel basamento della Toscana meridionale. *Soc. Geol. It.*, Siena Oct. 1980, 70^e congresso.

BAGNOLI G., TONGIORGI M., (1981). Stratigraphie du socle paléozoïque de la bordure continentales de l'apennin septentrional (Italie centrale). *Bull. Soc. Geol. Fr.*, XXII, 4, p. 319-324.

- BALDACCI F., ELTER P., GIANNINI E., GIGLIA G., LAZZAROTTO A., NARDI R., TONGIOGI M., (1967). Nuove osservazioni sul problema della falda toscana e sulla interpretazione dei flysh arenacci tipo "macigno" dell'Appennino settentrionale. *Soc. Geol. It. Mem.*, 6, 2, p. 213-244.
- BARBERI F., GIGLIA G., (1965). La serie scistosa basale dell'autoctono delle Alpi Apuane. *Boll. Soc. Geol. It.*, LXXXIV, 6, p. 42-92.
- BARBERI F., INNOCENTI F., (1966). Studio chimico-petrografico di un anfibolite rivenuta negli scisti termometamorfici di Capo Calamita, (Isola d'Elba). *Boll. Soc. Geol. It.*, 84, 5, p. 13-34.
- BARBERI F., INNOCENTI F., MAZZUOLI R., (1967). Contributo alla conoscenza chimico-petrografica e magmatologica delle rocce intrusive, vulcaniche e filoniane del Campigliese (Toscana). *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 6, p. 643-681.
- BARBERI F., INNOCENTI F., RICCI C.A., (1971). Il magmatismo della Toscana meridionale. *Rendic. Soc. It. Miner. Petrol.*, 27, fasc. spec., p. 169-210.
- BARNES H.L., (1979). Solubilities of Ore-minerals. In "Geochemistry of hydrothermal ore-deposits", 2nd Ed. Edited by H.L. BARNES, p. 404-460.
- BARSUKOV V.L., BORISOV M.V., (1982). Simulating the geochemical consequences of hydrothermal solution automixing, part 2 . Mass transfer in areas of contraction of hydrothermal flow. *Geochim. Int.*, p. 26-36.
- BARSUKOV V.L., PEK A.A., (1980). Solution self-mixing in the production of hydrothermal vein deposit. *Geochim. Int.*, 6, p. 100-113.
- BARTON P.B., (1974). Sulfide Petrology. In Sulfide Mineralogy. *Miner. Soc. amer. Short Course Note*, 1, p. B1 -B11.
- BARTON P.B.Jr, SKINNER B.J., (1979). Sulfide mineral stabilities. In "Geochemistry of hydrothermal ore-deposits". 2nd ed., H.L. Barnes Ed., p. 278-403.
- BARTON P.B., TOULMIN P.III, (1966). phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.* 61, 5, p. 815-849.
- BATINI F., BURGASSI P.D., CAMELLI G.M., NICOLICH R., SQUARCI P., (1978). Contribution to the study of the deep lithospheric profiles : "deep" reflecting horizons in the Larderello - Travale geothermal field. I.I.R.G. - C.N.R., internal report.
- BAUER J., (1974). Evaporites de Rift. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, 16, p. 209-227.
- BELKIN H., DE VIVO B., LATTANZI P., (1983). Fluid inclusion studies on ore deposits of Tuscan Maremma. *Bull. Soc. Geol. It.* (in press).
- BENCINI A., DUCHI V., PALLECHI P., (1982). Distribuzioni di alcuni elementi metallici in rocce intrusive, metamorfiche e sedimentarie dell'area mineralizzata di Castel di Pietra (Grosseto). *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, serie A, LXXXVIII, p. 137-157.

- BERTINI G., GIOVANNONI A., STEPHANI G.L., GIANELLI G., PUXEDDU M., SQUARCI P., (1980). Deep exploration in Larderello field : Sasso 22drilling venture. In Stub, A.S. and Ungenach P. Eds. *Advances in European geothermal research : Dordrecht D. Reidel*, p. 303-311.
- BERTRAND J.P., JELISEJEFF A., (1974). Formation d'évaporites par des processus d'évaporation capillaire. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, XVI, 2, p. 161-170.
- BETHUNE S. de, (1976). Formation of metamorphic biotite by decarbonation. *Lithos*, 9, 4, p. 309-318
- BIRD G.W., FAWCETT J.J., (1973). Stability relations of Mg-chlorite - Muscovite and Quartz between 5 and 10 kb water pressure. *Am. J. Sci.*, 14,3.
- BIRD D.K., HELGESON H.C., (1980). Chemical interaction of aqueous solutions with epidote - feldspar mineral assemblages in geologic systems. 1/ Thermodynamic analysis of phase $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. *Am. J. Sci.*, 280, p. 907-941
- BIRD D.K., HELGESON H.C., (1981). Chemical interaction of aqueous solutions with epidote - feldspar mineral assemblages in geologic systems. 2/ Equilibrium constraints in metamorphic/geothermal processes. *Am. J. Sci.*, 280, p. 907-941.
- BIRD D.K., SCHIFFMAN P., ELDERS W.A., WILLIAMS A.E., McDOWELL S.D., (1984). Calc-silicate Mineralization in active Geothermal Systems. *Econ. Geol.*, 79, 4, p. 671-695
- BLOUNT C.W., DICKSON F.W., (1969). The solubility of anhydrite (CaSO_4) in $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ from 0 to 450°C and 1 to 1000 b. *Geochim. Cosmochim.*, 33, 2, p. 227-245
- BOCCALETTI M., FICCARELLI G., MANETTI P., TURI A., (1969). Considerazioni sulla "serie (toscana) ridotta" a sud dell'Arno. *Mem. Soc. Geol. It.*, 8, p. 265-272.
- BOCCALETTI M., GUAZZONE G., (1968). A contribution to the regional study of structural stratigraphic units by systematic analysis of structural trends : I - Serie Toscana. *Mem. Soc. geol. It.*, 7, p. 247-259.
- BOCCALETTI M., GUAZZONE G., (1970). La migrazione terziaria dei bacini toscani e la rotazione dell'Apennino settentrionale in una "zona di torsione" per deriva continentale. *Mem. Soc. geol. It.*, 9, 2, p. 177-195.
- BOCTOR N.Z., (1985). Rhodonite solubility and thermodynamic properties of aqueous MnCl_2 in the system $\text{MnO-SiO}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2, p. 565-576.
- BOCTOR N.Z., POPP R.K., FRANTZ J.D., (1980). Mineral - solution equilibria : IV- Solubilities and the thermodynamics properties of FeCl_2° in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}^\circ$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 10, p. 1509-1518

- BODECHTEL J., (1965). Zur Genesis der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba. Neues Jb. Mineral. Abh., 103, p. 147-162
- BODECHTEL J., (1969). Photogeologische - untersuchungen über die brush-tektonik im Toskanisch - Umbrischen Apennin. Geol. Rdsch. Dtsch., 59, 1, p. 265-278.
- BORSI S., FERRARA G., (1971). Studio con il metodo K/Ar della età delle rocce magmatiche della Toscana. Boll. Soc. Geol. Ital., 86, p. 403-410.
- BORSI S., FERRARA G., RAU A., TONGIORGI M., (1966). Determinazione con metodo Rb/Sr delle filladi e quartziti listate di Buti (Monti Pisani). Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Pisa, Proc. Verb. Mem., ser. A, 73, p. 632-646.
- BORSI S., FERRARA G., TONGIORGI E., (1967). Determinazioni con il metodo del K/Ar della età delle rocce magmatiche della Toscana. Boll. Soc. Geol. Ital., 86, p. 403-410
- BOTTINGA Y., RICHET P., (1981). High pressure and temperature equation of state and calculation of the thermodynamic properties of gaseous carbon dioxide. Am. J. Sci., 281, p. 615-660
- BOWERS T.S., HELGESON H.C., (1983a). Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relations in geologic systems : Equation of state for H_2O-CO_2-NaCl fluids at high pressures and temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, p. 1247-1275.
- BOWERS T.S., HELGESON H.C., (1983b). Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relations in geologic systems : metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. Amer. Min., 68, p. 1059-1075
- BOWERS T.S., JACKSON K.J., HELGESON H.C., (1984). Equilibrium activity diagrams for coexisting minerals and aqueous solutions at pressures and temperatures to 5 kb and 600°C. Springer-Verlag Ed.
- BOZZO A.T., CHEN H.S., KASS J.R., BARDHUN M., (1973). The properties of the hydrate of chlorine and carbon dioxide. 4th Int. Symp. on Fresh Water from the Sea, 3, p. 437-451
- BRALIA A., SABATINI G., TROJA F., (1979). A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore-genesis problems. Evidences from Southern Tuscany pyritic deposits. Min. Dep., 3, p. 353-374
- BRANDI G.P., (1964). La bibliografia scientifica riguardante le formazioni del Verrucano s.l. in Toscana (dal 1919 al 1963). Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem. A, LXXI, 2.
- BROWN E.H., (1968). The Si^{4+} content of natural phengites: a discussion. Contrib. Mineral. and Petrol., 17, p.78-8

/// BIBLIOGRAPHIE ///

- BROWN E.H., (1975). A petrogenetic grid for reactions producing biotite and other Al-Fe-Mg silicates in the greenschist-facies. *J. Petrol.*, 16, p.258-271
- BROWN J.S., ENGEL A.E.J., (1956). Revision of Greenville stratigraphy and structure in the Balmat - Edwards district, NW Adirondacks, New York. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 67, 12(1), p. 1599-1622.
- BRYZGALIN O.V., RAFAL'SKIY R.P., (1982). Estimation of instability constant for ore-element complexes at elevated temperatures. *Geochim. Int.*, 19, 3, p. 158-168.
- BURGASSI R., (1964). Prospecting of geothermal fields and exploration necessary for their adequate exploitation performed in the various regions of Italy. *Geothermal Energy U. N. Conf. New Sources Energy*, Roma, 2, p. 117-133.
- BURNHAM C.M., HOLLOWAY J.R., DAVIS N.F., (1969). Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10000 b. *Geol. Soc. Amer. spec. paper*, 132, 96 p.
- BURNHAM C.M., HOLLOWAY J.R., DAVIS N.F., (1969). The specific volume of water in the range of 1000 to 8900 bars, 20° to 900°C. *Amer. J. Sci.*, 267A, p. 70-95
- BUROLLET P.F., (1980). Reflexions sur les évaporites de l'Ouest Africain. *Bull. Cent. Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine*, 4, 1, p.547-556
- BURT D.M., (1981). Skarn Deposits- Historical Bibliography through 1970. *Econ. Geol.*, 77, p. 755-763
- BURTET FABRIS B., OMENETTO P., (1971). Osservazioni sul giacimento filoniano a solfuri di Zn, Pb e Cu di Fenicce Capanne presso Massa Marittima (Toscana). *R.C. Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, 27, 2, p. 393-435.
- BURTET FABRIS B., OMENETTO P., (1973). Zonalita nei depositi a solfuri misti della zona di Massa Marittima (Toscana). *Ind. Miner. Ital.*, 25, 1, p. 15-25.
- BURTON J.C., TAYLOR L.A., CHOU I.M., (1982). The fO_2 -T and fS_2 -T stability relations of hedenbergite - johannsenite solid solution. *Econ. Geol.*, 77, p. 764-783.
- BUSSON G., (1974). Sur les évaporites marines: sites actuels ou récents de dépôts d'évaporites et leur transposition dans les séries du passé. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, 16, 2, p.189-208
- BUSSON G., (1978). Genèse des évaporites: les enseignements des milieux épicontinentaux apparaissent-ils transposables aux évaporites des marges océaniques ? *Bull. Soc. Géol. Fr.*, t.XX, 4, p.533-545
- BUSSON G., (1980). Les grandes cuvettes évaporitiques en milieu détritique : comment elles se creusent, comment elles se remplissent. "Journées de Pau" 6 et 7 Décembre 1979, *Bull. Cent. Rech. Expl.-Prod. Elf-Aquitaine*, 4, 1, p.557-588

- BUTLER G.P., (1973). Strontium geochemistry of modern and ancient calcium sulfate minerals. "The Persian Gulf", Ed. B.H. Purser, p. 423-452.
- CARMIGNANI L., GIGLIA G., (1975). Aperçu sur la géologie des Apuanes. Bull. Soc. Geol. Fr., ser. 7, 17, 6, p. 963-978.
- CATALDI R., ROSSI A., SQUARCI P., STEPHANI G., TAFFI L., (1970). Contribution to the knowledge of the Larderello geothermal region : remarks on the Travale field. U.N. Symp. Dev. Utilization Geothermal Resources, Pisa, 2, part I.
- CAVARRETTA G., GIANELLI G., PUXEDDU M., (1980). Hydrothermal metamorphism in the Larderello geothermal field. Geothermics, 9, p. 297-314.
- CAVARRETTA G., GIANELLI G., PUXEDDU M., (1982). Formation of authigenic minerals and their use as indicators of the physicochemical parameters of the fluids in the Larderello-Travale Geothermal field. Econ. Geol., 77, 5, p.1071-1084
- CHATTERJEE N.D., FROESE E., (1975). A thermodynamic study of the pseudo binary join muscovite - paragonite in the system $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Amer. Min., 60, p. 985-993.
- CHERNOSKY J.V.Jr., (1978). The stability of clinochlore + quartz at low pressure. Am. J. Sci., 63, p. 73-82.
- CHOU I.M., EUGSTER H.P., (1977). Solubility of magnetite in supercritical chloride solution. Am. J. Sci., 277, p. 1296-1314.
- CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I., (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotope in marine sulfate and their mutual interpretation. Chem. Geol., 28, p. 199-260
- COCOZZA T., GASPERI G., GELMINI R., LAZZAROTTO A., (1974). Segnalazioni di nuovi affiorimenti paleozoici (Permo-Carbonifero ?) a Boccheggiano e tra Capalbio e i Monti Romani (Toscana meridionale, Lazio settentrionale). Boll. Soc. Geol. It., 93, 1, p.47-60
- COCOZZA T., LAZZAROTTO A., VAI G.B., (1974). Flysch e molassa ercinici del Torrente Farma (Toscana). Boll. Soc. Geol. It., 93.
- COLEMAN R.G., (1974). Geologic background of the Red-Sea. In "The Geology of Continental Margins". Ed. Springer-Verlag, p.743-751
- CONTICINI F., MENCHETTI S., SABELLI C., TROSTI-FERRONI R., (1980). Minerali di alterazione dei giacimenti a solfuri misti di Campiglia Marittima, Toscana. R.C. Soc. It. Min. Petrol., 36, 1, p. 295-308.
- CORSINI F., CORTECCI G., LEONE G., TANELLI G., (1980). Sulfur isotope study of the skarn - (Cu-Pb-Zn) sulfide deposit of Valle del Temperino, Campiglia Marittima, Tuscany, Italy. Econ. Geol., 75, p. 83-96

- CORSINI F., LATTANZI P., TANELLI G., (1975). Contenuto in Fe delle blende di giacimento a solfuri di Cu, Pb e Zn di Fenice Capanne (Massa Marittima, Toscana) : condizioni ambientali di formazione. *Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, XXXI(2), p. 351-364.
- CORSINI F., TANELLI G., (1974). Analisi alla microsonda elettronica delle blende del giacimento della Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Toscana). *Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, XXX(1), p. 205-221.
- CORTECCI G., LATTANZI P., LEONE G., POCHINI A., TANELLI G., (1980). Gli isotopi dello zolfo dei giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano e Ritorto (Toscana meridionale) - Dati preliminari - *R.C. Soc. It. Miner. Petrogr.*, 36, 1, p. 261-77
- CORTECCI G., LATTANZI P., TANELLI G., (1983a). The O-isotope composition of sulfates from the massive pyrite deposits of Niccioleta and associated country rocks, Southern Tuscany, Italy.
- CORTECCI G., LATTANZI P., TANELLI G., (1983b). Fluid inclusion and isotopic studies on hydrothermal calcites from pyrite and polymetallic mineralisations, Southern Tuscany, Italy. *Symp. "European Current Research on Fluid inclusions"*, Orléans, Avril 1983.
- CORTECCI G., KLEMM D.D., LATTANZI P., TANELLI G., WAGNER J. (1984). A sulfur isotope study on pyrite deposits of Southern Tuscany. *Miner. Dep.*, 18, p. 285-297.
- CORTECCI G., REYES E., BERTI G., CASATI P., (1981). Sulfur and oxygen isotopes in italian marine sulfates of permian and triassic ages. *Chem. Geol.*, 34, p. 65-79
- COSTANTINI A., GANDIN A., GUASPARRI G., MAZZANTI R., LAZZAROTTO A., SANDRELLI F., (1980 ?). Neotettonica dei Fogli : 119 Massa Marittima. *Contr. Prelim. Carta Neotettonica d'Italia*. C.N.R. Pubbl. n° 356 del Progetto Finalizzato Geodinamica.
- CRAIG J.R., SCOTT S.D., (1974). Sulfide phase equilibria. In "Sulfide Mineralogy", *Miner. Soc. Amer. Short Course Note*, 1, p. CS1-CS109.
- CRAMPON N., (1973). Metamorphisme hydrothermal en faciès salin et pénésalin sur l'exemple du complexe salifère de l'extrême nord tunisien. *Contrib. mineral. Petrol.*, 39, p. 117-140.
- CRAWFORD M.L., (1981 a). Phase equilibria in aqueous. In "Fluid inclusions : applications to petrology". *Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook*, 6, p. 75-100
- CRAWFORD M.L., (1981 b). Fluid inclusions in metamorphic rocks - low and medium grade. In "Fluid inclusions : applications to petrology". *Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook*, 6, p. 157-176
- CRAWFORD M.L., FILER J., WOOD C., (1979). Saline fluid inclusions associated with retrograde metamorphism. *Bull. Min.*, 102, 5-6, p. 562-568

- CRERAR D.A., SUSAK N.J., BORCSIK M., SCHWARTZ S., (1978). Solubility of the buffer assemblage pyrite + pyrrhotite + magnetite in NaCl solutions from 200 to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, p. 1427-1437
- DALLAN-NARDI L., NARDI R., (1972). Schema stratigraphico e strutturale dell'apennino settentrionale. *Mem. Accad. Lunigianese di Sci. "G. Capellini"*, XLII, p. 1-212.
- DALLAN-NARDI L., NARDI R., (1973). Ipotesi sulla genesi e sul significato delle breccie stratigrafiche associate ai "calcari cavernosi" sulle Alpi Apuane e sul Monte Pisano in rapporto alla messa in posta della falda Toscana. *Boll. Soc. Geol. It.*, 92, 2, p. 435-452.
- DALLEGNO A., GIANELLI G., LATTANZI P., TANELLI G., (1979). Pyrite deposits of the Gavorrano area, Grosseto. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, serie A, LXXXVI, p.127-165
- DARIMONT A., COIPEL J., (1982). Dispersion des températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses - ébullition ou division par étranglement. *Chem. Geol.*, 37, p. 151-163
- DECHOMETS R., (1978). Le gisement de fluorine de Trébas, Tarn, France. (pétrographie, tectonique, gîtologie, Métallogénie). *Thèse 3^e cycle*, Lyon, 219 p., 98 fig.
- DECHOMETS R., (1983). Particularités chimiques et minéralogiques de la série méta-évaporitique paléozoïque du gisement de pyrite de Niccioleta, Toscane, Italie. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3, p. 411-419.
- DECHOMETS R., (1984). Etude microthermométrique et à la MOLE des inclusions fluides du gisement de pyrite de Niccioleta (Toscane), et de son encaissant méta-évaporitique. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, soumis le 1^{er} sept. 1983.
- DECHOMETS R., (1985). Sur l'origine de la pyrite et des skarns du gisement de Niccioleta (Toscane, Italie). Les transformations de l'anhydrite et les principales transformations métasomatiques, la mobilité des éléments. *Min. Dep.*, 20, p. 201-210.
- DECHOMETS R., (1985). Sur l'origine de la pyrite et des skarns du gisement de Niccioleta (Toscane, Italie). Physico-chimie de la metallogenèse, nature et origine des fluide, système géothermal. *Min Dep.*, sous presse.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN M.A., (1962). *Rock Forming Minerals*, 5 vol. Ed. Longmans
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN M.A., (1977). *An introduction to the Rock Forming Minerals*. Ed. Longmans. 528 p.
- DEL MORO A., PUXEDDU M., RADICATI DI BROZOLO F., VILLA I.M., (1982). Rb-Sr and K-Ar ages on minerals at temperatures of 300-400°C from deep wells in the Larderello Geothermal field (Italy). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 81, p. 340-349.

/// BIBLIOGRAPHIE ///

- DELOULE E., ELOY J.F., (1982). Improvements of Laser Probe Mass Spectrometry for the chemical analysis of fluid inclusions in ores. *Chem. Geol.*, 37, p. 191-202.
- DERUMAUX F., (1980). Le permien évaporitique de Mer du Nord : relations entre tectonique et sédimentologie. *Bull. Centr. Rech. Explor.-Prod. Elf-aquitaine*, 4, 1, p. 495-510.
- DESCHAMPS Y., (1980). Contribution à l'étude des gisements à pyrite-hématite de Rio Marina (Ile d'Elbe, Italie). Approche pétrographique, géochimique et structurale. Thèse 3^e cycle, Lyon, 492 p.
- DESCHAMPS Y., DAGALLIER G., MACAUDIERE J., MARIGNAC C., MOINE B., SAUPE F., (1983). Le gisement de pyrite - hematite de Valle Giove (Rio Marina, Ile d'Elbe, Italie) (Contribution à la connaissance des gisements de Toscane - I). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 63, 1, p. 149-165 et p. 301-327.
- DESSAU G., (1935). Un rilievo topografico dell'Isola di Vulcano. *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 53, p. 1-16.
- DE STEPHANI C., (1894). Découverte d'une faune paléozoïque à l'Ile d'Elbe. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, ser. 3, 22, p. 30-33.
- DAMELIN COURT P., BENY J.M., DUBESSY J., POTY B., (1979). Analyse d'inclusions fluides à la microsonde M.O.L.E. à effet Raman. *Bull. Min.*, 102, p. 600-610.
- DIMANCHE F., (1969). Sur les particularités d'un grenat issu des skarns à magnetite du Ginevro (Ile d'Elbe). *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristal.*, 92, p. 468-471
- DIMANCHE F., (1971). Les minerais de magnétite et les skarns de Ginevro (Ile d'Elbe, Italie). *Min. Dep.*, 6, 4, p. 356-379.
- DIMANCHE F., LOPEZ-RUIZ J., (1969). Pyroxènes et grenats zonés dans les skarns amphiboliques à magnétite du Ginevro (Ile d'Elbe). *C.R. Acad. Sci. Paris, D*, 268, p. 2013-2016
- DOROFYEVA V.A., KHODAKOVSKIY I.L., (1981). Calculation of the equilibrium composition of multicomponent systems by the "minimization" method from the equilibrium constants. *Geochim. Int.*, 18, 1, p. 80-85.
- DUBESSY J., AUDEOUD D., WILKINS B., KOSTOLANYI C., (1982). The use of the Raman microprobe mode in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. *Chem. Geol.*, 37, p. 137-150
- DUBESSY J., GEISLER D., KOSTOLANYI C., VERNET M., (1983). The determination of sulfate in fluid inclusions using the MOLE Raman microprobe. Application to a Keuper halite and geochemical consequences.
- EHLERS E.G., (1952). An investigation of the stability relations of the Al-Fe members of the epidote group. *J. Geol.*, p. 231-251

- EINAUDI M.T., MEINERT L.D., NEWBERRY R.J., (1981). Skarns deposits. *Econ. Geol. Seventy-Fifth Anniversary Vol.*, p. 317-391
- ELLIS A.J., (1979). Explored geothermal systems. In *"Geochemistry of hydrothermal ore-deposits"*, 2nd Ed. H.L. Barnes, John Wiley & sons, p. 633-683
- ELLIS A.J., GOLDING R.M., (1963). The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and sodium chloride solutions. *Amer. J. Sci.*, 261, p. 47-60
- ELTER P., GIGLIA G., RAU A., TONGIORGI M., (1965). Il verrucano della verruca (Monti Pisani) nel quadro delle serie de Carbonifero, del Permiano, e del Trias della Toscana settentrionale. *Soc. Tosc. Sci. Nat., Pisa., Atti del symp. sul Verrucabo*, p. 3-33.
- ERNST W.G., (1966). Synthesis and stability relations of ferrotremolite. *Amer. J. Sci.*, 264, 1, p. 36-65.
- ESSENE E.J., VALLEY J.W., (1980). Calc-silicates reactions in Adirondacks marbles : the rôle of fluids and solid-solutions. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, part II, 91, p. 720-842.
- EUGSTER H.P., (1984). Granites and hydrothermal ore deposits. *Min. Mag.* 49, 1, p. 7-24.
- EUGSTER H.P., (1985). Oil shales, evaporites and ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 3, p. 619-636.
- EUGSTER H.P., GUNTER W.D., (1981). The compositions of supercritical metamorphic solutions. *Bull. Min.*, 104, p. 817-826.
- FAZZINI P., PAREA G.C., (1966). Contributo alla conoscenza dello pseudo-verrucano. *Mem. Soc. Geol. It.*, 5.
- FLOWERS G.C., (1979). Corrections of Holloway's (1977). Adaptation of a modified Redlich-Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular species in supercritical fluids of geologic interest. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 3, p. 315-318
- FONTEILLES M., (1978). Les mécanismes de la métasomatose. *Bull. Mineral.*, 101, p. 166-194
- FONTES J.C., (1974). Echange de vues sur quelques aspects des évaporites. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, 2e sér., XVI(2), p. 147-150.
- FORBES W.C., (1969). Unit-cell parameters and optical properties of talc on join $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ - $Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$. *Am. Min.*, 54, p. 1399-1408.
- FORBES W.C., (1971). Iron content of talc in the system $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ - $Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$. *J. Geol.*, 79, 1, p. 63 - 74.
- FOSTER M.D., (1962). Interpretation of composition and a classification of the chlorites. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, 414A, 33S
- FOURNIER R.O., (1983). A method of calculating quartz solubilities in aqueous chloride solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 3, p. 579-586.

- FOURNIER R.O., ROSENBAUER R.J., BISCHOFF J.L., (1982). The solubility of quartz in aqueous sodium chloride solution at 350°C and 180 to 500 b. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, p. 1975-1978
- FRANCESCHELLI M., (1978). The phyllites of the Boccheggiano Formation (Southern Tuscany). Petrographic outlines. "Report on the Tuscan Paleozoic basement", Sottoprogetto Energia Geotermica, Progetto Finalizzato Energetica, Internal report, Pisa. p.67-70
- FRANCESCHELLI M., (1980). Lineamenti geologico-petrografici de le formazioni metamorfiche paleozoiche affioranti nell'area di Boccheggiano (Toscana meridionale). *Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat. Mem.*, serie A, 87
- FRANKLIN J.M., LYDON J.W., SANGSTER D.F., (1981). Volcanic-associated Massive Sulfide deposits. *Econ. Geol. Seventy-fifth Anniversary Vol.*, p. 485-627
- FRANTZ J.D., MARSHALL W.L., (1981). Electrical conductances and ionization constants of calcium and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C and pressures to 4000 bars. *Am. J. Sci.*, 282, 10, p. 1666-1693
- FRANTZ J.D., MARSHALL W.L., (1982). Ionization constants of calcium chloride and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C and pressures to 4000 bars. *Geoph. Lab. Carn. Inst.*, p. 362-367.
- FRANTZ J.D., MARSHALL W.L., (1984). Electrical conductances and ionization constants of salts, acids and bases in supercritical aqueous fluids : I - Hydrochloric acid form from 100°C to 700°C and at pressures to 4000 bars. *Am. J. Sci.*, 284, 6, p.651-667.
- FRANTZ J.D., POPP R.K., (1979). Mineral-solution equilibria : I- An experimental study of complexing and thermodynamic properties of aqueous $MgCl_2$ in the system $MgO-SiO_2-H_2O-HCl$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, p. 1223-1239
- FRANTZ J.D., POPP R.K., (1981). The ionization constants of aqueous $MgCl_2$ at elevated temperatures and pressures - a revision. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, p. 2511-2512.
- FRANTZ J.D., POPP R.K., BOCTOR N.Z., (1981). Mineral-solution equilibria : V- Solubilities of rock-forming minerals in supercritical fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1, p. 69-78
- FRANTZ J.D., WEISBROD A., (1974). Infiltration metasomatism in the system $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-HCl$. In "Geochemical transfert and Kinetics", Hofmann et al. Ed.. Carnegie Inst. Wash., public. 634.
- FRENCH B.M., (1971). Stability relations of siderite ($FeCO_3$) in the system Fe-C-O. *Am. J. Sci.*, 271, 1, p. 37-78.
- FREY M., (1969). A mixed-layer paragonite-phengite of low grade metamorphic origin. *Contr. Mineral. Petrol.*, 24, 1, p.63-65
- FURST M.J., (1981). Boron in siliceous materials as a paleosalinity indicator. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 45, 1, p. 1-14.

/// BIBLIOGRAPHIE ///

- GAMBLE R.P., (1982). An experimental study of sulfidation reactions involving andradite and hedenbergite. *Econ. Geol.*, 77, p. 784-797.
- GARRELS R.M., CHRIST C.L., (1967). Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Ed. Gauthier-Villars, 335 p.
- GASPERI G., (1968). Geologia del Promontorio di Piombino (Livorno). *Mem. Soc. Geol. It.*, 7, 1.
- GASPERI G., (1970). Lineamenti tettonici dei rilievi di Castiglione della Pescaia e Scarlino (provincia di Grosseto). *Mem. Soc. Geol. It.*, 9, p. 91-105.
- GASPERI G., GELMINI R., (1973). Ricerche sul Verrucano : 1/ Il verrucano del Monte argentario e dei Monte dell'Ucellina in Toscana. *Boll. Soc. Geol. It.*, 92, 1, p. 115-140.
- GASPERI G., GELMINI R., (1975). Ricerche sul Verrucano : 3/ Le successioni preverrucane e verrucane tra Monte Bellino e Capalbio (Toscana meridionale - Lazio settentrionale). *Rev. It. Paleont. Stratigr.*, 81, 4 p. 385-423.
- GEHRIG M., (1980). Phasengleichgewichte und PVT - daten ternärer mischungen aus wasser kohlendioxid und natriumchlorid bis 3 kbar und 550°C. Thesis, Inst. Phys. Chem., Univ. Karlsruhe.
- GELMINI R., (1974). Studio photogeologico del bacino neogenetico senese (Toscana meridionale). *Boll. Soc. Geol. It.*, 93, 4, p. 837-860.
- GELMINI R., MANTOVANI M.P., (1970). Ricerche geologiche nel guppo du M. Leoni (Grosseto, Toscana) : II - La geologia di Poggio Moscona. *Mem. Soc. Geol. It.*, 9, 4, p. 817-838.
- GIANELLI G., PUXEDDU M., (1978). Some observations on the age and genesis of the sulfide deposits within the "Boccheggiano group" (Southern Tuscany). *Soc. Geol. It.*, 69^e Congresso Perugia : Recenti sviluppi della Ricerca Finalizzata.
- GIANELLI G., PUXEDDU M., (1979). An attempt at classifying the Tuscan paleozoic: geochemical data. *Boll. Soc. Geol. It.*
- GIANELLI G., PUXEDDU M., SQUARCI P., (1978). Structural setting of the Larderello - Travalle geothermal region. I.I.R. Geotermiche - C.N.R., Pisa, internal report.
- GIANELLI G., PUXEDDU M., SQUARCI P., (1980). Studio sull'assetto strutturale della regione geotermica di Larderello - Travale.
- GIANNINI E., (1955). Geologia nei Monte di Campiglia Marittima (Livorno). *Boll. Soc. Geol. It.*, 74.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A., (1967). Studio geologico di una sezione tra i monti di Campiglia Marittima e la parte centro-meridionale del monte del Chianti. *Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat.*, serie A, LXXXIV, 1, p. 78-106.

- GIANNINI E., LAZZAROTTO A., (1970). Studio geologico della Montagnola Senese. Mem. Soc. Geol. It., 9, 4, P. 451-495.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A., (1975). Tectonic evolution of the Northern Apennines. Geology of Italy. The Earth Sciences Society of the Libyan Arab Republic, Tripoli, 1975.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A., SIGNORINI R., (1971). Carta Geologica Della Toscana Meridionale (Scala 1/200 000^e). Soc. It. Mineral. petrol.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A., STEPHANI G., (1970). Studio strutturale del tetto del basamento filladico-quartzitico (Verrucano) nella Toscana a sud dell'Arno. Mem. Soc. Geol. It., 9, p. 435-449.
- GIANNINI E., TONGIORGI M., (1959). Osservazioni sulla tettonica neogenica della Toscana marittima. Boll. Soc. Geol. It., 77, 2.
- GIANNINI E., TONGIORGI M., (1962). Les phases tectoniques néogènes de l'orogénèse alpine dans l'Apennin septentrional. Bull. Soc. Geol. Fr., 7, IV, 5.
- GOODWIN A.M., (1968). Evolution of the Canadian shield. Geol. Assoc. Canada Proc., 19, p. 1-14
- GOSWAMI D., (1962). Observations on the ore deposit of Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Italy). Boll. Soc. Geol. It., 81, 1, p. 249-263.
- GOVINDARAJU K., MEVELLE G., CHOUARD C., (1976). Automated optical emission spectrochemical bulk analysis of silicates rocks with microwave plasma excitation. Anal. Chem. USA, 48, 9, p.1325-1331
- GREGORIO F., LATTANZI P., TANELLI G., (1977). A contribution to the knowledge of the skarn-sulfide deposit of Valle del Temperino (Campiglia Marittima, Toscana) : sphalerite, pyrite and pyrrhotite assemblages. R.C. Soc. Ital. Miner. Petrol., 33, 1, p. 125-134.
- GREGORIO F., LATTANZI P., TANELLI G., (1980). Contributo alla definizione degli ambienti di formazione dei giacimenti Toscani di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano e Campiano: Studio della sfalerite. R.C. Soc. It. Mineral. Petrol., 36, 1, p.279-294.
- GUIDOTTI C.W., CHENEY J.T., CONATORE P.D., (1975). Interrelationship between Mg/Fe ratio and octahedral Al content in biotite. Amer. Miner., 60, p.849-853
- GUILLOT P.L., (1979). Les micas dans les roches "para-dérivées" d'origine graywackeuse de la série métamorphique du Bas Limousin (Massif Central, France). Bull. Miner., 102, p. 42-47
- GUNTER W.D., EUGSTER H.P., (1980). Mica - feldspar equilibria in supercritical alkali chloride solutions. Contrib. Mineral. Petrol., 75, p. 235-250.

- GUSTAFSON W.I., (1974). The stability of andradite, hedenbergite and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H. *Jour. Petrol.*, 15, p. 455-496
- GUY B., (1980). Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabonne, Pyrénées Orientales, France. *Thèse Doct. Ing.*, Paris, 237 p.
- GUY B., (1984). Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning ; the formation of sharp fronts : a geometrical model. *Bull. Min.*, 107, p. 93-105.
- HAAS J.L., (1971). The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure and near boiling. *Econ. Geol.*, 66, p. 940-946
- HACKETT J.P., BISHOFF J.L., (1973). New data on the stratigraphy, extent and geologic history of the Red Sea geothermal deposits. *Econ. Geol.*, 68, P. 553-664.
- HALBANI M., (1976). Il giacimenti a pirite di Niccioleta. *Tesi, Univ. di Firenze*, 88 p.
- HARDER H., (1970). Boron content of sediments as a tool of faciès analysis. *Sedim. Geol.*, 4, 2, p.153-176
- HARDIE L.A., (1984). Evaporites : marine or non-marine ? *Am. J. Sci.*, p. 93-241.
- HELGESON H.C., (1967). Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures. *Jour. Phys. Chem.*, 71, p. 3121-3136.
- HELGESON H.C., (1968). Evaluation of irreversible reactions in geochemical process involving minerals and aqueous solutions. I- Thermodynamic relations. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 32, p. 853-877.
- HELGESON H.C., (1969). Thermodynamics of hydrothermals systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 267, p. 729-804
- HELGESON H.C., (1982). Errata : thermodynamics of minerals, reactions and aqueous solutions at high pressures and temperatures. *Am. J. Sci.*, 282, 7, p. 1143-1149.
- HELGESON H.C., (1984). Errata II (annoncé dans McKenzie et Helgeson, 1984).
- HELGESON H.C., DELANY J.M., NESBITT H.W., BIRD D.K. , (1978). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.*, 278 A, p. 1-227
- HELGESON H.C., KIRKHAM D.H., (1974a). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperature : I - Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Am. J. Sci.*, 274, p. 1089-1198.

/// BIBLIOGRAPHIE ///

- HELGESON H.C., KIRKHAM D.H., (1974b). Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : II - Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *Am. J. Sci.*, 274, p. 1199-1261.
- HELGESON H.C., KIRKHAM D.H., (1976). Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : III- Equation of state for aqueous species at infinite dilution. *Am. J. Sci.*, 276, p. 97-240.
- HELGESON H.C., KIRKHAM D.H., FLOWERS G.C., (1981). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : IV. Calculations of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 Kb. *Am. J. Sci.*, 281, 10, p. 1249-1516
- HENDEL E.M., HOLLISTER L.S., (1981). An empirical solvus for CO₂ - H₂O - 2.6 wt % salt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, p. 225-228
- HENLEY R.W., ELLIS A.J., (1983). Geothermal systems ancient and modern : a geochemical review. *Earth Sci. Rev.*, 19, p. 1-50
- HEWITT D.A., (1973). Stability of the assemblage muscovite - calcite - quartz. *Amer. Min.*, 58, 7-8, p. 785-791.
- HEWITT D.A., WONES D.R., (1975). Physical properties of some Fe-Mg-Al trioctahedral biotites. *Amer. Miner.*, 60, p. 854-862
- HEY M.H., (1954). A new review of the chlorites. *Mineral. Mag.*, 30, p. 277
- HOEFS J., (1973). Stable isotope geochemistry. Minerals, rocks and inorganic materials rP9, Ed. Springer Verlag, 140 p.
- HOLDAWAY M.J., (1972). Thermal stability of Al - Fe epidotes as a function of fO₂ and Fe content. *Contr. Miner. Petrogr.*, 37, p. 307-340
- HOLDAWAY M.J., (1980). Chemical formulae and activity models for biotite, muscovite and chlorite applicable to pelitic metamorphic rocks. *Amer. Miner.*, 65, p. 711-719
- HOLLAND H.D., MALININ S.D., (1979). The solubility and occurrence of non-ore minerals. In "Geochemistry of hydrothermal ore-deposits", H.L. Barnes Ed., p. 461-508
- HOLLISTER L.S., (1981). Information intrinsically available from fluid inclusions. In "Fluid inclusions : applications to petrology". Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook, 6, p. 1-9
- HOLLISTER L.S., BURRUS R.C., HENRY D.L., HENDEL E.M., (1979). Physical conditions during uplift of metamorphic terranes, as recorded by fluid inclusions. *Bull. Min.*, 102, 5-6, p. 555-561

- HOLLISTER L.S., CRAWFORD M.L., ROEDDER E., BURRUS R.C., SPOONER E.T.C., TOURET J., (1981). Practical aspects of microthermometry. In "Fluid inclusions : applications to petrology". Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook, 6, p. 278-301
- HOLLOWAY J.R., (1977). Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. In Fraser D.G. Ed. : "Thermodynamics in geology", p. 161-181.
- HOWD F.H., BARNES H.L., (1975). Ore solution chemistry IV : Replacement of marble by sulfide at 450°C . Econ. Geol., 70, 5, p. 968-981
- IIYAMA J.T., (1964). Etude des réactions d'échange d'ions Na-K dans la série muscovite - paragonite. Bull. Soc. Fr. Mineral. Petrol., 87, p. 532-541.
- ITO S., (1971). Cité par MUKHERJEE A. dans : Ores and Metamorphism : temporal and genetic relationship. Handbook of stratabound and stratiform Ore-deposits. (1976) K.H. Wolff Ed. Elsevier, 215 p.
- IVANOV I.P., BORISOV M.V., (1980). Solution compositions in metasomatism. Geochem. Int., 6, p. 114-122
- JACOBS G.K., KERRICK D.M., (1981). Devolatilization equilibria in H₂O - CO₂ and H₂O - CO₂ - NaCl fluids : an experimental and thermodynamic evaluation at devolatilized pressures and temperatures. Am. Miner., 66, p. 1135-1153.
- JACOBS G.K., KERRICK D.M., (1981). APL and FORTRAN programs for a new equation of state for H₂O-CO₂ and their mixtures at supercritical conditions. Computers & Geosciences, 7, 2, p. 131-143.
- JAROUSSE J., (1978). Contribution au problème de l'identification d'anciennes séries évaporitiques dans les ensembles métamorphiques. Approche principalement géochimique. Thèse, Univ. de Lyon. 232 p.
- JAROUSSE J., (1979). Caractères chimiques spécifiques des roches associées aux évaporites sur l'exemple de quelques séries de plate-forme. Sci. de la Terre, Nancy, XXIII, 2, p. 5-12.
- JAROUSSE J., MOINE B., SAUVAN P., (1978). Etude chimique des séries évaporitiques en vue de leur identification dans les ensembles métamorphiques. C.R. Acad. Sci. serie D, 276, p.1057-1060
- JAROUSSE J., MOINE B., SAUVAN P., (1981). Etude pétrographique et géochimique des méta-sédiments évaporitiques du Trias pyrénéen. Comparaison avec le Trias du bassin d'Aquitaine. Bull. Soc. Géol. Fr., XXIII, 4, p.377-386.
- JENKS W.F., (1975). Origins of some massive pyritic ore-deposits of Western Europe. Econ. Geol., 70, p. 488-498
- KENNEDY G.C., (1950). A portion of the system silica - water. Econ. Geol., 45, p. 629-659
- KENNEDY G.C., HOLSER W.T., (1966). Pressure - volume - temperature and phase relations of water and carbon dioxide. In Handbook of Physical Constants, Geol. Soc. Amer. Memoir, 97, p. 374-422

/// BIBLIOGRAPHIE ///

- KERRICK D.M., (1968). Experiments on the upper limit of pyrophyllite at 1.8 kb and 3.9 kb water pressure. *Am. J. Sci.*, 266, p. 204-214.
- KERRICK D.M., JACOBS G.K., (1981). A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂ and H₂O - CO₂ mixtures at elevated pressures and temperatures. *Am. J. Sci.*, 281, p. 735-767
- KLIGFIELD R., CARMIGNANI L., OWENS W.H., (1981). Strain analysis of a Northern Apennine shear zone using deformed marble breccias. *J. Struct. Geol.*, 3, 4, p. 421-436.
- KLIGFIELD R., HUNZIKER J.C., SCHAMEL S., (1977). Ages of multiply deformed metasedimentary rocks from the Alpi Apuane, Northern Apennine, and their tectonic implications. *Abstract ECOG, Pisa*.
- KONNERUP-MADSEN J., (1979). Fluid inclusions in quartz from deep-seated granitic intrusion, South Norway. *Lithos*, 12, p. 13-23.
- KORZHINSKII D.S., (1970). Theory of metasomatic zoning. Clarendon Press, Oxford.
- KULKE H., (1976). Die salinare trias des Atlas systems (Nordwest Africa). Faziesverteilung, tectonik, morphologie, petrographie, mineralogie und geochemie. 213 S Habil. Schr. Fak. für Géowiss, Univ. Bochum (unveröff).
- KULLERUD G., (1960). Sulfide systems as geological thermometers. *Bull. Carnegie Inst., Washington*, p. 301-335.
- KURSHAVKOVA L.D., (1971). Stability field of hedenbergite on the log P_{O2} - T diagram. *Geochemistry Int.*, p. 340-349.
- KWAK T.A.P., HING TAN T., (1980). The importance of CaCl₂ in fluid composition trends - evidence from the King Island (Dolphin) skarn deposit. *Econ. Geol.*, 75, p. 955-960
- LAEMMLEIN G.C., KLETSOV P.V., (1961). Relations of the main thermodynamic parameters in the part of the system H₂O - NaCl (En russe). *Geokhimiya S.S.S.R.*, 2, p. 133-142
- LAGNY P., (1980). Les gisements stratiformes associés aux évaporites : position dans le temps et place dans l'espace des bassins sédimentaires évaporitiques. *Bull. Cent. Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine*, 4, 1, p.445-478.
- LAMBERT R.S.J., WINCHESTER J.A., HOLLAND J.G., (1981). Comparative geochemistry of pelites from Moinian and Appin Group (Dalradian) of Scotland. *Geol. Mag.*, 118, 5, p. 477-490.
- LA ROCHE H. de, (1968). Comportement géochimique différentiel de Na, K et Al dans les formations volcaniques et sédimentaires. Un guide pour l'étude des formations métamorphiques et plutoniques. *C.R. Acad. Sci.*, 267, p. 39-42.
- LA ROCHE H. de, (1978). La chimie des roches d'après la structure de leur faciès minéral dans l'espace des variables chimiques: fonctions spécifiques et diagrammes qui s'en déduisent. Application aux roches ignées. *Chem. Geol.*, 21, p. 63-87

- LATTANZI P., (1980). Studies of sulfosalts of copper VIII The influence of metal substitutions on the stability field of tetraedrite and tennantite from Niccioleta, Grosseto, Italy. *Canad. Miner.*
- LATTANZI P., (1982). Fluid inclusions and stratigraphy of sphalerite from the pyrite and base metal deposits of southern Tuscany, Italy ; a preliminary report. VI Symp. I.A.G.O.D., Tbilisi, Sept. 1982.
- LATTANZI P., TANELLI G., (1978). Considerazioni genetiche sulla cotunnite del giacimento a pirite di Niccioleta (Toscana). *R.C. Soc. Ital. mineral. Petrol.*, 34, 1, p. 37-44.
- LATTANZI P., TANELLI G., (1981). Alcune considerazioni sulla genesi dei giacimenti a pirite della Maremma Toscana. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 22, p. 159-164.
- LATTANZI P., TANELLI G., (1981). A Berthierite-related mineral from the pyrite deposit of Niccioleta, Tuscany (abstract). *R.C. Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, 36.
- LAUSEN P., (1928). The Guildite : $(\text{Cu}, \text{Fe}^{2+})_3 (\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4 (\text{SO}_4)_7 (\text{OH})_{4.15} \text{H}_2\text{O}$. *Amer. Min.*, 13, p.203
- LAZZAROTTO A., (1967). Geologia della zona compresa fra l'alta valle del Fiume Cornia ed il Torrente Pavone (Prov. di Pisa e Grosseto). *Mem. Soc. Geol. It.*, 6, 2, p. 151-198.
- LAZZAROTTO A., MAZZANTI R., (1964). Stratigraphia delle formazioni alloctone della Toscana Marittima : I Studio geologico e micro-paleontologico di tre sezioni fra le valli di Milia e di Cornia (F^o 119, tavola di Frassine. *Boll. Soc. Geol. It.*, 83, 2.
- LAZZAROTTO A., MAZZANTI R., (1967). Sulle caratteristiche di alcune strutture tettoniche frequenti nelle formazioni neautoctone delle alte valli dei fiumi Cècina, Cornia e Milia. *Boll. Soc. Geol. It.*, 84, 5, p. 177-196.
- LAZZAROTTO A., MAZZANTI R., (1976). Geologia dell'alta Val di Cècina. *Boll. Soc. Geol. It.*, 95, p. 1365-1487.
- LAZZAROTTO A., MAZZANTI R., MAZZONCINI F., (1964). Geologia del Promontorio Argentario (Grosseto) e del Promontorio Franco (Isola del Giglio, Grosseto). *Boll. Soc. Geol. It.*, 83.
- LAZZAROTTO A., MORETTI A., (1973). Nuove considerazioni sul sondaggio del Belagaio in relazione ai risultati di recenti ricerche sulla dorsale Monticiano - Roccastrada nella Toscana meridionale. *Boll. Soc. Geol. It.*, 94, 1, p. 151-166.
- LEAKE B.E., (1978). Nomenclature of amphiboles. *Amer. Miner.*, 63, p. 1023-1052.
- LEAKE B.E., FARROW C.M., TOWNEN R., (1979). A pre - 2000 M year old - granulite facies metamorphosed evaporite from Caraïban Brazil. *Nature*, 277, p. 49-50.

- LIU J.G., (1973). Synthesis and stability relations of epidote $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$. *J. Petrol.*, 14, 3, p. 381-413
- LIU J.G., (1974). Stability relations of andradite-quartz in the system Ca-Fe-Si-O-H. *Amer. Min.*, 59, p. 1016-1025
- LOCARDI E., VEZZANI L., (1980). Orogenèses, métamorphismes, plutonismes et paléovolcanismes dans l'Apennin. 26ème C.G.I., livret guide de l'excursion 12a, p. 87-90.
- LOTTI B., (1910). Geologia della Toscana. *Mem. Descr. Carta Geol. It.*, 13, 484 p.
- LOTTI B., (1916). Il Permiano del Monte Pisano. *Boll. Soc. Geol. It.*, t. XXXV.
- LUCE R.W., CYGAN G.L., HEMLEY J.J., D'ANGELO W.M., (1985). Some mineral stability relations in the system $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-HCl}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2, p. 525-538.
- L'VOV S.N., ZAREMBO V.I., (1982). Specific heat of ions dissolved in water at high state parameters. *Geochim. Int.*, p. 64-75.
- MACAUDIERE J., MARIGNAC C., (1979). contribution de l'analyse structurale à la connaissance des minéralisations ferrifères de l'île d'Elbe. 7^e R.A.S.T., Lyon, p. 303.
- MAGLIONE G.F., (1974). Un modèle de sédimentation évaporitique continentale actuelle : le lac Tchad et ses dépendances hydrologiques littorales. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, 16, 2, p. 171-176.
- MALININ S.D., (1978). Solubility of CO_2 in aqueous solutions of electrolytes (Problem of salting out). *Geochim. Int.*, 15, 5, p. 108-119
- MARINELLI G., (1962). L'intrusione terziaria di Gavorrano. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, Mem. serie A, 98.
- MARINELLI G., (1963). L'énergie géothermique en Toscane. *Ann. Soc. Géol. Belg. Bull.*, 85, p. 417-438
- MARINELLI G., (1976). Géothermie et théories métallogéniques. *Ann. Mines Belg.*, 12, p. 1067-1074
- MARTINI R., (1984). Analisi sedimentologica e biostratigrafica dei depositi carbonatico-evaporitici perforati nell'area di Boccheggiano, Poggio Villori e Niccioleta e comparazione con altri orizzonti triassici affioranti nella Toscana meridionale. *Tesi di Laurea*, Siena.
- MARTINIS B., PIERI M., (1963). Alcune notizie sulla formazione evaporitica del Triassico Superiore nell'Italia centrale e meridionale. *Mem. Soc. Geol. It.*, IV.
- MASSONE H.J., (1981). Phengite : Eine experimentelle untersuchung ihres deuck - temperatur - verhaltens im system $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ / *Dissertation Doktor Grades*, Univ. Bochum.

- MASSONE H.J., SCHREYER W., (1983). A new experimental phengite barometer and its application to a Variscan subduction zone at the southern margin of Rhenohercynicum. *Terra Cognita*, 3, 2-3, p. 187
- MATUZENKO M.Y., YEGOROV V.Y., ZAREMBO V.I., PUCHKOV L.V., (1981). Thermodynamic parameters of aqueous solutions of alkali carbonates at 298-573°K. *Geochim. Int.*, p. 49-56.
- MATUZENKO M.Y., L'VOV S.N., ZAREMBO V.I., (1982). Model calculations on the standard thermodynamic functions for the formation of polyatomic ions in aqueous solutions at 298-623°K. *Geochim. Int.*, 19, 3, p. 81-87.
- MAZZUOLI R., (1967). Si di un filone di una roccia porfirica incontrata nella galleria di scolo della miniera di pirite di Bocchegiano. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, ser. V, 21, p. 128-138.
- McCLAY K.R., CARLILE D.G., (1978). Mid-proterozoic sulphate evaporites at Mount-Isa Mine, Queensland, Australia. *Nature*, 274, p. 240-241.
- McKENZIE W.F., (1980). Theoretical calculation of equilibrium constraints in geochemical processes to 900°C. *Ph. D. Th.*, Univ. California, Berkeley, 105 p.
- McKENZIE W.F., HELGESON H.C., (1984). Estimation of the dielectric constant of H₂O from experimental solubilities of quartz, and calculations of the thermodynamic properties of aqueous species to 900°C at 2 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p. 2167-2177.
- MEINERT L.D., (1982). Skarn, manto, and breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea mining district, Sonora, Mexico. *Econ. Geol.*, 77, p. 919-949.
- MEYERHOFF A.A., (1970). Continental drift : implications of paleomagnetic studies, meteorology, physical oceanography and climatology. *Journ. Geol.*, 78, 1, p. 1-51.
- MILLOT G., (1964). *Géologie des argiles*. Masson Ed.
- MOINE B., (1971). Caractères de sédimentation et de métamorphisme des séries précambriennes épizonales à catazonales du centre de Madagascar. *Th. Etat*, Nancy.
- MOINE B., (1978). Héritage sédimentaire ou volcano-sédimentaire et échanges de matière dans la formation des gneiss calco-magnésiens. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (7), XX, 1, p. 11-20.
- MOINE B., (1979). La recherche d'anciennes séries évaporitiques dans les ensembles métamorphiques, méthodes et résultats. *Sci. de la Terre*, Nancy, XXIII, 2, p. 85-94.
- MOINE B., (1982). Géochimie des transformations métasomatiques à l'origine du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Ariège, France). II - Approche des conditions physico-chimiques de la métasomatose. *Bull. Min.*, , 1, p. 76-88.

- MOINE B., GAVOILLE B., THIEBAUD J., (1982). Géochimie des transformations métasomatiques à l'origine du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Ariège, France). I - Mobilité des éléments et zonalité. *Bull. Min.*, 1, p. 62-75.
- MOINE B., PROST A., ENGLUND J.O., (1974). Etude chimique d'une série détritique : les sparagmites de Norvège du Sud, Région du lac Mjøsa. 2^e RAST, Pont à Mousson, p. 291.
- MOINE B., SAUVAN P., JAROUSSE J., (1981). Geochemistry of evaporite-bearing series: a tentative guide for the identification of meta-evaporites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, p.401-412
- MOINE B., GUILLOUX L., AUDEOUD D., (1985). Major element geochemistry of the host rocks in some sediment-hosted copper deposits. "Moscow Copper Symp., 1984". *Soc. Geol. Appl. Spec. Publ.* (à paraître).
- MONTANARI R., GEISLER D., PETIT G., (1979). Mise au point d'une méthodologie concernant certains types de roches évaporitiques. *Sci. de la Terre, Nancy*, XXIII, 1, p. 5-27.
- MORIMOTO N., GYOBU A., MUKAIYAMA H., IZAWA E., (1975). Crystallography and stability of pyrrhotites. *Econ. geol.*, 70, p. 824-833.
- MOUTON J., (1969). Contribution des méthodes de prospection géothermiques et géophysiques à l'étude des champs géothermiques de Toscane, Italie. *Bull. Volc. Ital.*, 33 p.
- NASH C.R., (1972). Primary anhydrite in precambrian gneisses from Swakopmund district, South West Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 36, 1, p. 27-32.
- NATALE P., (1974). Relitti di bassa temperatura nelle piriti di alcuni giacimenti della Toscana. *Ass. Min. Subalpina*, 11, p. 1-21
- NAUMOV V.B., NAUMOV G.B., (1980). Mineral forming fluids and their physico-chemical..... of their evolution. *Geochim. Int.*, 5, p. 104-113.
- NEEV D., EMERY K.O., (1967). The Dead Sea. Depositional processes and environment of evaporites. *Israël, Geol. Surv. Bull.*, 41, p. 1-147.
- NIELSEN H., (1979). Sulfur isotopes. In "Lectures in Isotope Geology." Jäger E. and Hunziker J.C. ed., p. 283-312
- NIKOLAYEVA O.V., RYZHENKO B.N., GERMANOV A.I., (1982). Reduction of sulfate sulfur by hydrocarbons and alcohols in aqueous solutions at 200-300°C. *Geochim. Int.*, p. 88-104.
- NISSENBAUM A., NATHAN Y., SASS E., (1977). Contact metasomatism in a Neogene evaporitic sequence of the Central Jordan Valley - Northern Israel. *Miner. Mag.*, 41, p. 233-238.
- NOVGORODOV P.G., (1975). Solubility of quartz in H₂O - CO₂ mixtures at 700°C and pressures of 3 and 5 kbar. *Geochem. Int.*, p. 122-126

- OHMOTO H., RYE D.M., (1974). Sulfur and carbon isotopes and ore-genesis: a review. *Econ. Geol.*, 69, 6, p. 826-842
- OHMOTO H., RYE R.O., (1979). Isotopes of Sulfur and Carbon. In "Geochemistry of hydrothermal deposits", 2nd Ed. Edited by H.L. BARNES, p. 509-567
- OLIVERO S., (1963). Osservazioni sul giacimento di pirite del Ritorto (Massa Marittima). *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 82, 1, p. 121-241.
- OINUMA K., SHIMODA S., SUDO T., (1972). Triangular diagrams in use of a survey of crystal chemistry of chlorite. *Intern. Clay Preprints*, 1, p. 161-171.
- PASCAL M.L., (1984). Nature et propriétés des espèces en solution dans le système $K_2O-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-HCl$: contribution expérimentale. *Th. Doct. Et. es Sci.* Paris, 150 p.
- PASSERI L., (1975). L'ambiente deposizionale della formazione evaporitica nel quadro della paleogeografica del Norio-, Tosco-, Umbro-Marchigiano. *Boll. Soc. Geol. It.*, 94, p.231-268
- PECHER A. (1980). Déformations et métamorphisme associés à une zone de cisaillement. Exemple du grand chevauchement central himalayen (M.C.T.), transversale des Annapurnas et du Manaslu, Népal. *Thèse Doct. Etat, grenoble*, 354p.
- PENTA F., (1959). Sulle origini del vapore aqueo naturale e sull'attuale stato delle relative ricerche (ricerche per "forze endogene"). *Ric. Sci. Ital.*, 29, 12, p. 2521-2536.
- PERTHUISOT J.P., (1980). Sites et processus de la formation des évaporites dans la nature actuelle. "Journées de Pau" 6 et 7 Décembre 1979, *Bull. Cent. Rech. Expl.-Prod. Elf-Aquitaine*, 4, 1, p.207-233
- PERCHUK L.L., ARANOVICH L.Y., (1979). Thermodynamics of minerals of variable composition : andradite - grossularite and pistacite - clinozoizite solid solutions. *Phys. Chem. Miner.*, 5, 1, p. 1-14
- PERRIN M., (1974). Contribution à l'étude géologique de l'Ile d'Elbe (Italie). *Thèse Doct. Etat es Sci.*, Univ. de Caen.
- PETTIJOHN F.J., POTTER P.E., SIEVER R., (1973). Sands and sandstones. Springer Verlag ed.
- PHAN K.D., (1969). Skarns et minéralisations associées. *Chron. Mines Rech. Min.*, 37, p. 292-311 et p. 339-362
- PICHAVANT M., RAMBOZ C., WEISBROD A., (1982). Fluid immiscibility in natural processes ; use and misuse of fluid inclusion data. I-Phase equilibria analysis - a theoretical approach. *Chem. Geol.*, 37, p. 1-27
- PILOT J., (1974). Les isotopes en géologie. Doïn ed., 176 p.
- POKROVSKIY V.A., IVANOV I.P., (1981). A new method of examining hydrolytic mineral equilibria. *Geochem. Int.*, p. 11-22

/// BIBLIOGRAPHIE ///

- POPP R.K., FRANTZ J.D., (1979). Mineral - solution equilibria : II- An experimental study of mineral solubilities and thermodynamic properties of aqueous CaCl_2^0 in the system $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, p. 1777-1790
- POPP R.K., FRANTZ J.D., (1980). Mineral - solution equilibria : III- The system $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, p. 1029-1037
- POTTER R.W., (1977). Pressure corrections for fluid inclusions homogenization temperature based on the volumetric properties of the system $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. *J. Res. U.S. Geol. Survey, U.S.A.*, 5, 5, p. 603-607
- POTTER R.W., BROWN D.L., (1978). The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 500°C at pressure up to 2000 bars, based on a regression of available data in literature. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1421c, 36p.
- POTY B., LEROY J., JACHIMOWICZ L., (1976). Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope : l'installation de microthermométrie Chaixméca. *Bull. Min.*, 99, p. 182-186
- PRATURLON A., (1980). Cadre géologique général de l'Italie. Sa place dans le cadre européen et méditerranéen. 26ème C.G.I., livret guide de l'excursion 12a, p. 3-14.
- PRICE B.G., (1972). Minor element in pyrites from the Smithers Map area. B.C. and exploration applications of minor elements studies. Thesis Univ. British Columbia, 270 p. (unpublished)
- PUXEDDU M., RAGGI G., TONGIORGI M., (1979). Descrizione di alcuni sondaggi e osservazioni geologiche nel paleozoico della zona di Monticiano (Siena). *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 20, p. 233-242.
- PUXEDDU M., SAUPE F., DECHOMETS R., GIANELLI G., MOINE B., (1984). Geochemistry and stratigraphic correlations. (Application to the investigation of geothermal and mineral resources of Tuscany, Italy). *Chem. Geol.*, 43, 1-2, p. 77-113.
- QUATTROCIOCCHI T., (1951). Nota sul ritrovamento di pirite entro gli scisti di letto della miniera di Niccioleta. *Boll. Serv. Geol. Ital.*, 73, 1, p. 77-84.
- RAMBOZ C., (1980). Géochimie et étude des phases fluides de gisements et indices d'étain - tungstène du sud du Massif Central (France). *Thèse Spec.*, Nancy, 278 p.
- RAMBOZ C., PICHAVANT M., WEISBROD A., (1982). Fluid immiscibility in natural processes : use and misuse of fluid inclusion data : II- Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. *Chem. Geol.*, 37, p. 29-48
- RAU A., TONGIORGI M., (1968). Formazione della Verruca. Studi illustrativi della Carta Geologica d'Italia. *Serv. Geol. It.*, 1.
- RAU A., TONGIORGI M., (1974). Geologia dei Monti Pisani a Sud-Est della Valle del Guappero. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 13, p. 227-408.

- REDINI R., (1958). Su talune questioni riguardanti la geologia della Catena Metallifere Toscana. *Boll. Serv. Geol. It.*, 80, 5, p. 753-762.
- REDINI R., (1961). A proposito di una pubblicazione riguardante la Catena Metallifere Toscana. *Boll. Serv. Geol. It.*, 82, p. 1-11.
- RENFRO R., (1974). Genesis of evaporite - associated stratiform metalliferous deposits - a sabkha process. *Econ. Geol.*, 69, p.33-45
- RICCI C.A., (1972). Geo-petrological features of th metamorphic formation of Tuscany. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. Mem.*, serie A, 79, p. 267-279
- RICCI C.A., SABATINI G., (1978). Petrogenetic affinity and geodynamic significance of meta-basaltic rocks from Sardinia, Corsica and Provence. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1, p.23-38
- RICE J.M., (1977). Contact metamorphism of impure dolomitic limestone in the Boulder aureole, Montana. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 59, p.237-259
- RICH R.A., (1975). Fluid inclusions in metamorphosed paleozoic rocks of eastern Vermont. *Ph. D. Thesis*, Harvard Univ., 299 p.
- RICKARD D.T., (1970). The origin of framboïds. *Lithos*, 3, p. 269-293
- RICKWOOD P.G., (1968). On recasting analyses of garnet into end-member molecules. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 18, p. 175-198
- ROBERT J.L., (1976). Titanium solubility in the synthetic phlogopite solid solutions. *Chem. Geol.*, 17, 3, p.213-227.
- ROBERT J.L., (1976). Phlogopite solid solutions in the system $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Chem. Geol.*, 17, 3, p. 195-212.
- ROBIE R.A., HEMINGWAY B.S., FISHER J.R., (1978). Thermodynamics properties of minerals and related substances at 291.15°K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1452, 456p.
- ROCK. N.M.S., LEAKE B.F., (1984). The International Mineralogical Association amphibole nomenclature scheme : computerization and its consequences. *Miner. Mag.*, 48, 2, p. 211-227.
- ROEDDER E., (1962). Studies in fluid inclusions : I- Low temperature application of a dual purpose freezing and heating stage. *Econ. Geol.*, 57, p. 1045-1061
- ROEDDER E., (1971). Fluid inclusion study on the porphyry-type ore deposit at Bingham, Butte, Montana, and Climax, Colorado. *Econ. Geol.*, 66, p. 98-120
- ROEDDER E., (1971). Metastability in fluid inclusions. *Soc. Min. Geol. Japan Spec. Issue*, 3, p. 327-334
- ROEDDER E., (1972). Data of geochemistry Sixth Ed. : Composition of fluid inclusions. *Geol. Surv. Prof. Paper*, 440-455, 164 p.

- ROEDDER E., (1979). Fluid inclusions as samples of ore fluids. In "Geochemistry of hydrothermal ore-deposits", 2nd Ed. H.L. Barnes, John Wiley & sons, p. 684-737
- ROEDDER E., (1981). Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. In "Fluid inclusions : applications to petrology". Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook, 6, p. 101-129
- ROEDDER E., (1984). The fluids in salt. Amer. Min., 69, p. 413-439.
- ROMAGNOLI L., (1954). Appunti geologici sulla zona dei Lagoni di Montecrotono Marittimo e Sasso Pisano a Sud di Larderello. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem. serie A, 61.
- ROSE A.W., BURT D.M., (1979). Hydrothermal alteration. In : "Geochemistry of hydrothermal ore-deposits", Ed. H.L. Barnes, p. 173-235.
- ROUCHY J.M., (1980). La genèse des évaporites messiniennes de Méditerranée: un bilan. Bull. Cent. Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine, 4, 1, p.511-545
- RYZHENKO B.N., MEL'NIKOVA G.L., SHVAROV Y.V., (1981). Computer modeling of formation of the chemical composition of natural solutions during interaction in the water - rock system. Geochemistry Int., p. 94-108.
- RYZHENKO B.N., VOLKOV V.P., (1971). Fugacity coefficients of some gases in a broad range of temperatures and pressures. Geochem. Int., 8, p. 418-481.
- SAGGINI F., (1966). Per una rinnovata interpretazione regionale dei "raddoppi" tettonici locali della serie toscana. Boll. Soc. Geol. It., 84, 1, P. 311-346.
- SASSI F.P., SCOLARI A., (1974). The b_0 value of the potassic white micas as a baro-metric indicator in low grade metamorphism of pelitic-schists. Contr. Mineral. Petrol., 45, 2, p.143-152
- SAUPE F., (1979). Etat des travaux sur le gisement de fer de Calamita (Ile d'Elbe, Italie). 7^e R.A.S.T., Lyon, p. 423.
- SAUPE F., MARIIGNAC C., MOINE B., SONET J., ZIMMERMANN J.L., (1982). Datation par les méthodes K/Ar et Rb/Sr de quelques roches de la partie orientale de l'île d'Elbe (Province de Livourne, Italie). Bull. Min., 105, 3, p. 236-245
- SAWKINS F.J., (1966). Ore genesis in the North Pennine Orefield in the light of fluid inclusion studies. Econ. Geol., 61, p. 385-401
- SCHIAFFINO L., TONGIORGI M., (1962). Stratigrafia del Verrucano dei Monti Pisani. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Pisa, ser. A, 69, 2, p. 382-446.
- SCHMALTZ R.F., (1969). Deep-water evaporite deposition: a genetic model. Am. Assoc. Petroleum Geol. Bull., 53, p.798-823

- SCHREYER W., ABRAHAM K., (1977). Three stage metamorphic history of a white schist from Sar-e-Sang, Afghanistan, as part of a former evaporite deposit. *Contrib. Mineral. petrol.*, 59, p. 111-130.
- SCHREYER W., ABRAHAM K., KULKE H., (1980). Natural sodium phlogopite coexisting with potassium phlogopite and sodian aluminium talc in a metamorphic evaporite sequence from Denag Tell Atlas, Algeria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 74, 3, p. 223-234.
- SERDYUCHENKO D.P., (1975). Some precambrian scapolite-bearing rocks evolved from evaporites. *Lithos*, 8, p. 1-7.
- SHANKS W.C.III, BISCHOFF J.L., (1977). Ore transport and deposition in the Red Sea geo-thermal system: a geochemical model. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 41, p.1507-1519
- SHEARMAN D.J., (1966). Origin of marine evaporites by diagenesis. *Inst. Mining Metallurgy (Newcastle upon Tyne) Trans.*, ser. B, 75, p. 1208-215.
- SHMULOVICH K.I., KOTOVA P.P., (1982). Mineral equilibria in H_2O-CO_2 electrolyte fluid. *Geochim. Int.*, p. 146-160.
- SHMULOVICH K.I., SHMONOV V.M., MAZUR V.A., KALINICHEV A.G., (1980). P-V-T and activity concentration relations in the H_2O-CO_2 system (homogeneous solutions). *Geochim. Int.*, 17, 6, p. 123-139.
- SIGNORINI R., (1966). Il verrucano della Toscana meridionale. *Atti del Symp. Verrucano. Soc. Tosc. Sci. Nat.*, p.55-71
- SIGNORINI R., (1967). Pseudoverrucano e anomalie della serie stratigraphica Toscana nei dintorni di Grosseto. *Boll. Serv. Geol. It.*, 86, p. 97-134.
- SISSON V.B., CRAWFORD M.L., THOMPSON P.H., (1981). CO_2 brines immiscibility at high temperatures, evidences from calcareous meta-sedimentary rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78, 4, p. 371-378
- SKINNER B.J., (1979). The many origins of hydrothermal mineral deposits. In "Geochemistry of hydrothermal ore-deposits". Ed. H.L. Barnes, 2nd Ed., p. 1-21
- SKIPPEN G., (1974). A experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble. *Amer. J. Sci.*, 274, p.487-509
- SLAUGHTER J., KERRICK D.M., WALL W.J., (1975). Experimental and thermodynamic study of equilibria, system $CaO-MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$. *Amer. J. Sci.*, 275, p.143-162
- SMITH J.V., (1974). Felspar minerals. Springer-Verlag Ed., 627 + 690 p.
- SOLER E. (1969). L'association spilites - k ratophyres de la province de Huelva (Espagne). Thèse 3 me cycle, Paris, 105 p.
- SOURIRAJAN S., KENNEDY G.C., (1962). The system $H_2O-NaCl$ at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 260, p. 115-141

- SPOONER E.T.C., (1981). Fluid inclusion studies of hydrothermal ore-deposits. *Miner. Assoc. Canada, Short Course Hanbook*, 6, p. 209-240
- SUSAK N.J., CRERAR D.A., (1985). Spectra and coordination charges of transition metals in hydrothermal solutions : implications for ore-genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2, p. 555-564.
- TAKENOUCI S., KENNEDY G.C., (1964). The binary system H_2O-CO_2 at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 262, p. 1055-1064
- TAKENOUCI S., KENNEDY G.C., (1965). Dissociation pressures of the phase $CO_2, 5.75H_2O$. *J. Geol.*, 73, 2, p. 383-389
- TAKENOUCI S., KENNEDY G.C., (1965). The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 263, p. 445-454
- TANELLI G., (1977). I giacimenti a skarn della Toscana. *R.C. Soc. Ital. Miner. Petrol.*, 33, 2, p. 875-903
- TANELLI G., LATTANZI P., (1981). Pyritic ores of southern Tuscany, Italy. ICAM, Johannesburg, *Geol. Soc. S. Afr. Spec. Publ.*, 7. (à paraître).
- TAYLOR B.E., LIOU J.G., (1978). The low temperature stability of andradite in C-O-H fluids. *Amer. Miner.*, 63, p. 378-393.
- THOMPSON J.B.Jr, (1955). The thermodynamic basis for the mineral facies concept. *Am. J. Sci.*, 253, p. 65-103.
- THOMPSON A.B., (1970). A note on the kaolinite - pyrophyllite equilibrium. *Am. J. Sci.*, 268, p. 454-458.
- THOMPSON A.B., (1974). Calculation of muscovite - paragonite - alkali feldspar phase relations. *Contrib. Miner. Petrol.*, 44, 3, p. 173-194.
- TONANI F., (1970). Geochemical methods of exploration for geothermal energy. *Geothermics, Spec. Issue*, 2, part I, p. 492-515.
- TONGIORGI M., (1957). Evoluzione delle rete idrographica degli alti bacini della Bruna e della Pecora nei dintorni di Massa Marittima. *Boll. Soc. Geol. It.*, 76, 2.
- TONGIORGI M., BAGNOLI G., (1981). Stratigraphie du socle paléozoïque de la bordure continentale de l'Apennin septentrional. (Italie centrale). *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7^e), 23, 4, p. 319-323.
- TOULMIN P.III, BARTON P.B. Jr, (1964). A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 28, p. 641-671.
- TOURAY J.C., (1979). Les inclusions fluides, témoins du métamorphisme des séries évaporitiques. *Sci. de la Terre, Nancy*, XXIII, 2, p. 99-103.

- TOURET J., (1976). The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks. In **Thermodynamics in Geology**, NATO D.G. Fraser red., D. Reidel ed., Boston, p. 203-227.
- TOURET J., (1981). Fluid inclusions in high grade metamorphic rocks. In "Fluid inclusions : applications to petrology". **Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook**, 6, p. 182-204
- TOURET J., BOTTINGA Y., (1979). Equations d'état pour le CO₂ : application aux inclusions carboniques. **Bull. Min.**, 102, 5-6, p. 577-583
- TRAUTH N., (1977). Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. **Sci. Géol. Strasbourg, Mem.** n°49, 183 p.
- TREVISAN L., (1955). Il Trias della Toscana e il problema del Verrucano Triassico. **Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. Mem.**, Ser. A, 62, 1.
- TREVISAN L., (1962). Considérations sur deux coupes à travers l'Apennin septentrional. **Bull. Soc. Geol. Fr.**, 7, 4, 5.
- TREVISAN L., (1966). Considerazioni sui "Verrucani". **Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.**, Atti del Symp. sul Verrucano (Sept. 1965), p. 393-397.
- UCHIDA E., (1980). The physico-chemical study of the skarnisation in the Shinyama ore deposit of the Kamaishi mine, North Eastern Japan. **Thesis**, 160 p.
- UCHIDA E., (1981). Skarnisation in the Kamaishi Mine and experimental studies on ion exchange equilibria. **Doct. Thesis, Univ. Tokyo**. 224 p.
- VAI G.B., (1972). Evidence of Silurian in the Apuane Alps (Tuscany, Italy) and its paleogeographic implications. **24th I.G.C.**, 6, p. 42.
- VAI G.B., (1980). Pré-paléozoïque et paléozoïque pré-varisque. **26^{ème} C.G.I.**, livret guide de l'excursion 12a, p. 53-60.
- VAI G.B., FRANCAVILLA F., (1974). Nuovo rinvenimento di piante dello Stefaniano a Iano (Toscana). **Boll. Soc. Geol. It.**, 93.
- VELDE B., (1965). Phengite micas: synthesis, stability, and natural occurrence. **Am. J. Sci.**, 263, p. 886-913
- VELDE B., (1967). Si⁴⁺ content of natural phengites. **Contr. Mineral. Petrol.**, 14, p. 250-258
- VELDE B., (1972). Celadonite micas: solid solutions and stability. **Contr. Mineral. Petrol.**, 37, p. 235-247
- VERKAEREN J., (1971). Les grenats biréfringents des skarns à magnétite de San Leone (Sardaigne SW). **Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.**, 94, p. 492-499

- VIGHI L., (1959). Sulla serie triassica "cavernoso - verrucano" presso Capalbio (Orbello, Toscana) e sulla brecciatura tettonica delle serie evaporitiche "rocce machi" del Cavernoso. *Boll. Soc. Geol. It.*, 77, 1, p. 221-235.
- VIGHI L., (1966). Descrizione di alcuni sondaggi che hanno attraversato lenti anidritico-dolomitiche intercalate alle filladi triassiche (Verrucano) dei dintorni di Massa Marittima (Grosseto, Toscana). *Atti Symp. Verrucano, Soc. Tosc. Sci. Nat.*, Pisa.
- VIGHI L., (1971). Il nuovo giacimento di pirite e di solfuri misti di Campiano presso Boccheggiano nella Maremma Toscana. *Ass. Miner. Subalp. Boll. Ital.*, 8, 1-2, p. 117-137.
- WALTHER J.V., HELGESON H.C., (1977). Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Am. J. Sci.*, 277, 10, p. 1315-1351. ← ?
- WALTHER J.V., HELGESON H.C., (1980). Description and interpretation of metasomatism phase relations at high pressures and temperatures : 1- equilibrium activities of ionic species in non-ideal mixtures of CO₂ and H₂O. *Am. J. Sci.*, 280, p. 575-606. ←
- WEDEPOHL K.H., (1970). *Handbook of geochemistry*. Springer Verlag Ed. (4 vol.).
- WEISBERG B.G., BROWNE P.R.L., SEWARD T.M., (1979). Ore metals in active geothermal systems. In *"Geochemistry of hydrothermal ore-deposits"*, 2nd Ed. H.L. Barnes, John Wiley & sons, p. 738-780
- WEISBROD A., POTY B., TOURET J., (1976). Les inclusions fluides en géochimie - pétrologie : tendances actuelles. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 99, p. 140-152
- WHITE D.E., (1968). Environments of generations of some base-metal ore-deposits. *Econ. Geol.*, 63, p. 301-335
- WHITE D.E., (1981). Active geothermal systems and hydrothermal ore-deposits. *Econ. Geol. Seventy-fifth Anniversary Vol.*, p. 392-423
- WHITNEY J.A., HEMLEY J.J., SIMON F.O., (1985). The concentration of iron in chloride solutions equilibrated with synthetic granitic compositions : the sulfur-free system. *Econ. Geol.*, 80, 2, p. 444-460.
- WINKLER H.G.F., (1979). *Petrogenesis of metamorphic rocks*. Springer Verlag, Fifth edit., 348 p.
- WOOD B.J., FRAZER D.G., (1978). *Elementary thermodynamics for geologist*. Oxford Univ. Press, 303 p.
- YUND R.A., HALL H.T., (1969). Hexagonal and monoclinic pyrrhotites. *Econ. Geol.*, 64, p. 420-423.
- ZAREMBO V.I., L'VOV S.N., (1982). Limiting partial volumes of individual ions in aqueous solution. *Geochim. Int.*, p. 57-69.

/// BIBLIOGRAPHIE ///

- ZAREMBO V.I., L'VOV S.N., MATUZENKO M.Y., (1981). Saturated vapor pressure of water and activity coefficients of calcium chloride in the $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 423-623°K. *Geochim. Int.*, p. 159-162.
- ZHARKOV M.A., (1981). Paleozoic salt bearing formations of the World. Springer Verlag Ed., 427 p.
- ZHARIKOV V.A., (1970). Skarns. *Intern. Geol. Rev.*, 12, p.541-559, p.619-647 et p. 760-775
- ZUFFARDI P., (1974). La metallogenese italiana in relazione alla evoluzione del Mediterraneo. *Mem. Soc. Geol. It.*, 13, p. 359-365
- ZUSSMAN J., (1979). The crystal chemistry of the micas. *Bull. Mineral.*, 102, p.5-13.

RAPPORTS ANONYMES :

- B.R.G.M., (1981). Analyses quantitatives d'inclusions fluides individuelles dans les matériaux géologiques. Application à la métallogénie. B.R.G.M. - C.E.A., C.R. de fin d'étude de l'Action Concertée : Chimie Analytique Appliquée, n° 81, SGN001MGA, 52 p.
- SOLMINE Spa, (1981 ; anonyme). Notizie geominerarie sulla Miniera di Niccioleta. Solmine Spa, **rapport interne**.

Thèse de L'Université de Lyon I (Sciences)

Nom : Déchomets Prénom : Roland		Date de soutenance 13 Novembre 1985
Titre : LE GISEMENT DE PYRITE ET LES SKARNS DE NICCIOLETA, TOSCANE, ITALIE Modalités des transformations géothermales d'une série évaporitique.		
Nature : Doctorat d'Etat es Sciences		Numéro d'ordre :
Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et		bis classe :
<p>Résumé : Les amas de pyrite de Niccioleta sont encaissés dans des lentilles d'anhydrite interstratifiées dans des micaschistes probablement Siluro-Devoniens. Certains caractères chimiques du milieu évaporitique (Mg et B) sont bien conservés par le métamorphisme épizonal (400-450°C, 2-3 kbar).</p> <p>Les minéralisations et les skarns, certains dérivant de l'anhydrite, ont pour origine une intense métasomatose de percolation par des solutions ferrifères à environ 475°C et 1 kbar. Ces phénomènes hydrothermaux sont liés à l'alimentation par des solutions salines, d'origine marine, d'un système géothermique (anté-Larderello) au Miocène supérieur. Les conditions physico-chimiques, les mécanismes des transformations et les compositions des solutions ont été précisés et quantifiés à l'aide d'une modélisation faisant appel aux données thermodynamiques disponibles pour les solutions salines à haute température et à haute pression. Le modèle représente une contribution à la connaissance des minéralisations hydrothermales et métasomatiques, et à celle des mécanismes minéralisateurs induits par les circulations de solutions aqueuses chlorurées.</p>		
<p>Mots clés : Toscane, Paléozoïque, anhydrite, dolomie, micaschistes, géochimie, métamorphisme : Tertiaire, amas de pyrite, skarns, métasomatose des sulfates, fluides, hydrothermalisme, métallogénie, modélisation géochimique, système géothermique.</p>		
Laboratoires de recherches : Laboratoire de Pétrographie, U.E.R. des Sciences de la Nature, & Ecole des Mines de Saint-Etienne.		
Directeurs de recherches : MM. Bernard Moine et Maurice Chenevoy		
Président du jury Composition du jury	: M. Maurice Chenevoy : M. Bernard Moine, rapporteur M. Francis Saupé, rapporteur M. Jean Verkaeren, rapporteur M. Pierre Cotillon M. Michel Fontailles M. Arrigo Leonardelli	